Die Säuren und Kolloide des Humus.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

der

vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Gustav Fischer
aus Halle a. S.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Halle a. S.
Druck von Friedrich Stollberg in Merseburg.
1914.

Referent:
Herr Kaiserl. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. F. Wohltmann.

Diese Dissertation ist ein Teildruck einer Arbeit gleichen Titels, welche im Kühn-Archiv IV. Bd. (1914) S. 1—136 veröffentlicht wird.

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544302_0286

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Einleitung 1

B. Hauptteil 4

I. Definition des Begriffes „Humus“ 4

II. Bildung des Humus im Boden 4

a) Die einzelnen Faktoren der Humusbildung 4

b) Die Humusformen und ihr Einfluss auf die Bodenbildung 7

1. Humus saurer Böden 8

2. Humus neutraler bis schwach alkalischer Böden 10

3. Humus alkalischer Böden 11

III. Die kolloide Natur des Humus 12

a) Physikalisch-chemische Untersuchungen bei Verwendung von 13

1. natürlichem Boden 13

2. Kolloide enthaltenden Bodenlösungen 16

b) Physiko-chemische und chemische Untersuchungen 16

c) Chemische Untersuchungen 17

1. Mitteilung der chemischen Untersuchungen 18

2. Übertragung der chemischen Resultate auf die Kolloidchemie des Bodens 21

aa) bei saurer Reaktion 22

bb) bei neutraler bis schwach alkalischer Reaktion 25

cc) bei alkalischer Reaktion 25

dd) bei Alkaliverflüssigung der Tone 28

IV. Experimentelle Untersuchungen 29

a) Beschreibung der zu untersuchenden Bodenarten 30

b) Die Säurebestimmung im Boden 31

1. Untersuchungen von Tacke-Süchting, Baumann-Gully, Sven Odén und Ehrenberg-Bahr 33

2. Bestimmung der Azidität mit Hilfe von Konzentrationsketten . . . 35

c) Gewinnung der Humuskolloide 39

1. Vorversuche 40

2. Zur Darstellung der Humuskolloide benutzte Methode 49

d) Die Eigenschaften der Humuskolloide im elektrischen Potentialgefälle . 53

1. Vorversuche 53

aa) Die Reinigung der Humuskolloide vermittels Alkohol- oder Azetonfällung und die elektrische Überführung derselben . . 54

bb) Die Reinigung der Humuskolloide vermittels Dialyse und Ultrafiltration und die elektrische Überführung derselben 56

2. Hauptversuche 66

aa) Die experimentelle Anordnung zur elektrischen Überführung, beschrieben an einem Beispiel 66

Seite

bb) Die Festlegung der Konzentrationen von Säure und Alkali für die Überführung der Kolloide 69
cc) Die Eigenschaften der Kolloide im elektrischen Strome . . . 71
e) Die Bestimmung der Trockensubstanz und anorganischen Bestandteile der Humuskolloide 94
f) Die gegenseitige Adsorption von Ultramikronen des Humus mit kolloidem Gold und Sesquioxyden 102
1. Goldhydrosol 102
2. Sesquioxyde 107
aa) Kolloides Eisenoxyd 108
bb) „ Aluminiumoxyd 119
g) Mikroskopische und ultramikroskopische Untersuchungen 123
C. Schluss 132
Literaturverzeichnis 135

A. Einleitung.

Im Verlaufe der zwei letzten Jahrzehnte sind ungeahnte Fortschritte auf den Grenzgebieten zwischen Chemie und Physik erzielt und zum Teil erst angebahnt worden, deren weittragende Bedeutung für die Lebensvorgänge der Erde sich zurzeit noch gar nicht in vollem Umfange überschauen lässt. Zu diesen jüngsten Disziplinen der naturwissenschaftlichen Forschung gehört die zukunftsreiche Kolloidchemie, die infolge der bereits auf den verschiedensten Gebieten errungenen Erfolge dem Forscher Perspektiven eröffnet, die man noch am Ende des abgelaufenen 19. Jahrhunderts in das Reich der Utopie verwiesen hätte.

Es kann deshalb nicht wundernehmen, dass dem Studium der Kolloide ein reges Interesse entgegengebracht wird, welches sich in der Fülle von Arbeiten kundtut, die von Wissenschaftlern und Vertretern des praktischen Lebens, der Industrie und Technik veröffentlicht werden.

Die kolloiden Lösungen sind im allgemeinen zweiphasig. Als eine Gruppe der Dispersoide sind sie charakterisiert durch die Grösse von 1—100 $\mu\mu$ und durch die spezifische Oberfläche von $6 \cdot 10^5$—$6 \cdot 10^7$. Sie werden als zerteilt gedacht in einem Dispersionsmittel = Lösungsmittel, während das Kolloid die aus getrennten Teilchen bestehende disperse Phase darstellt. Die letztere ist entweder flüssig oder fest. Ferner kann sie reversibel, d. h. nach der Abscheidung wieder im Lösungsmittel zerteilungsfähig oder irreversibel sein. Nach den optischen Eigenschaften gehören die Kolloide im Gegensatz zu den im Mikroskop sichtbaren Mikronen zu den Ultramikronen, welche entweder Submikronen = im Ultramikroskop als einzelne Teilchen sichtbar, oder Amikronen = unsichtbar sind. Koagulation = Pektisation = Flockung ist die Trennung zwischen Dispersionsmittel und disperser Phase, deren Teilchen zu grösseren Komplexen, dem Gel, zusammentreten. Peptisation stellt die Zerteilung des Geles im Dispersionsmittel zum Sol dar. Adsorption wird nach dem üblichen Sprachgebrauch im Sinne des früheren Begriffes Absorption benutzt und bedeutet demnach die komplizierte Erscheinung der Aufnahme von Stoffen durch die Kolloide.

Eine weitgehende Anwendung hat die Kolloidchemie auf dem Gebiete der Bodenlehre gefunden. Es sei nur an die Untersuchungen VAN BEMMELENS über Adsorption im Boden erinnert und die Studien mineralogischen und agrogeologischen Einschlages CORNUS und der heutigen russischen Forscher. Auch wenn vielleicht noch in der Bodenlehre die Zukunft die Mehrzahl der noch schwebenden Probleme zu lösen hat, steht doch jedenfalls so viel fest, dass für die Bodenbildung und Verwitterung der kolloide Zustand einen der wichtigsten Träger aller zeitlichen Veränderungen bildet. Jeder objektive Beurteiler wird mit der Erklärung übereinstimmen, dass die hohe Bedeutung des kolloiden Dispersitätsgrades für eine Fülle pedologischer Prozesse zugegeben werden muss. Lässt die universelle Verbreitung der Kolloide die Wichtigkeit ihrer Berücksichtigung von landwirtschaftlicher Seite hervortreten, so trägt die Variabilität des Gehabens und der Einwirkung, die ihnen eigen ist, manches dazu bei, die Erforschung ihres vielseitigen, wenig übersichtlichen Verhaltens zu erschweren und den Zusammenhang, den die Tatsachen wohl aufweisen, zu verdecken. Die Verhältnisse sind zu kompliziert, um aus den immer noch spärlichen Resultaten die Vorgänge im Boden zu erklären, und die Isolation der Bodenkolloide ist ein ungelöstes Problem. Demnach wird es wohl erklärlich, dass eine Fülle von neuen Gedanken und Hypothesen über die Agrogeologie in den letzten Jahren auftauchten. Eine überreiche Menge von Streitfragen wurden auf der ersten und zweiten Internationalen Agrogeologen-Konferenz aufgerollt, deren Zahl sich noch vermehrt durch die Konsequenzen, die sich an die Arbeiten der Jahre 1911, 1912 und 1913 anschliessen. Die Untersuchungen hatten teils die Technologie des Bodens zum Studium, teils die wissenschaftliche Bodenlehre, soweit beide mit der Kolloidchemie zusammenhängen. Während sich die erste vornehmlich damit befasst, die physiologische Bedeutung der Kolloide als solcher, der kolloidgebundenen Nährstoffe bei der Ernährung der Pflanzen und die Einflüsse physikalischer Momente auf die Kolloide samt den daraus resultierenden Wechselbeziehungen mit den übrigen Bodenbestandteilen zu ergründen, versucht die wissenschaftliche Bodenlehre die Beziehungen zwischen Kolloidchemie und Agrogeologie aufzudecken. Welche Ziele sich auch das Experiment stellt, in der rein wissenschaftlichen wie der angewandten Disziplin macht sich anscheinend eine restlose Beantwortung der aufgeworfenen Fragen unmöglich, da es noch nicht gelungen ist, ohne chemische Veränderung die Kolloide zu gewinnen. Eine Isolierung der Kolloidsubstanzen im ursprünglichen Zustande — in chemisch und physikalisch definierter Form — ist aber für eine exakte Behandlung ein unbedingtes Erfordernis, wenn Fehlschlüsse vermieden werden sollen.

Als eine Folge der kurz skizzierten Schwierigkeiten kann die Frage nach der Natur der anorganischen und organischen Bodenkonstituenten angesehen werden, die trotz ihrer Aktuellität immer noch nicht eindeutig beantwortet ist. Eine immer spezieller werdende, nur von theoretischen

Gesichtspunkten ausgehende Beschäftigung mit diesem Thema bestärkte den Verfasser in der Annahme, gewisse Vorgänge im Boden unter Zuhilfenahme mehrerer, von anderen Autoren angedeuteter Gesichtspunkte zu erklären. Von verschiedenen Wissenschaftlern ermutigt, schien es eine lohnende Aufgabe zu sein, die bis dahin nur hypothetischen Deutungsversuche experimentell zu stützen oder, wenn das nicht gelänge, zu entkräften. Damit nun der Ausführung der erforderlichen Experimente die notwendige Exaktheit zuteil werde, um wenigstens in einigen Fällen eine erschöpfende Behandlung der Materie anzustreben, war eine scharfe Begrenzung des Untersuchungsstoffes unbedingt ratsam. Das allgemeine Interesse, mit dem gerade die Fragen nach der Natur der Humusstoffe zurzeit verfolgt werden, liess die Wahl der Untersuchungsrichtung nicht schwer fallen. Einige Kapitel aus der Kolloidchemie der Humusstoffe wurden in den Jahren 1912 und 1913 veröffentlicht, die sich im grossen und ganzen mit einigen der hier zu behandelnden Fragen näher beschäftigt haben. Wieweit damit bereits eine Lösung der gesteckten Ziele sich ergeben hat, sei dahingestellt. Bevor auf die Einzelheiten eingegangen wird, ergibt sich die Notwendigkeit, den Begriff „Humus“ zu definieren und daran anschliessend die Humusbildung in ihren Hauptcharakteristiken zu schildern. Auf diesem Fundament werden sich ungezwungen die experimentell zu prüfenden Momente aufbauen.

Den folgenden Ausführungen ist noch vorauszuschicken, dass die abgekürzten Anmerkungen unter dem Text durch ein Literaturverzeichnis am Schluss ergänzt werden. Bis Ende des Jahres 1913 sind die diesbezüglichen Veröffentlichungen berücksichtigt.

B. Hauptteil.

I. Definition des Begriffes Humus.

„Humus ist das zumeist dunkel gefärbte Umsetzungsprodukt der Verwesung und Fäulnis von Pflanzen und Tieren und ein Gemisch von organischen Stoffen in den verschiedensten Zersetzungsstadien.“ [1]) Diese Definition vertritt klar und deutlich den zurzeit allgemein anerkannten Standpunkt, dass die Humusstoffe keine physikalisch und chemisch einheitlichen, nach einfachen Methoden isolationsfähigen Körper sind, wie die früher weit verbreitete Anschauung vertrat.

II. Bildung des Humus im Boden.

Die komplizierte Konstitution der organisierten Materie, in deren Erkenntnis noch eine Fülle von Rätseln der Deutung harrt, — es sei nur an die Eiweisschemie und Kolloidchemie erinnert — bringt es mit sich, dass die Stoffmetamorphose des Abbaues äusserst verwickelt verläuft. Physikalische, chemische und organogen-chemische Agentien greifen ineinander. Da weiterhin deren Produkte mehr oder weniger im Boden verharren, können sich Einflüsse beschleunigender oder hemmender Art auf die genannten Faktoren geltend machen und die Unübersichtlichkeit der Humifizierung erhöhen.

a) Die einzelnen Faktoren der Humusbildung.

Diese drei erwähnten Agentien in ihrem Zusammenarbeiten bei der Zerstörung zu schildern, ist zurzeit noch schwierig, obgleich die Bodenlehre die Beziehungen zwischen Klima und Boden, zwischen Reaktion und Verlauf der Bodenbildung aufgedeckt hat. Anfangs seien die einzelnen Wirkungen getrennt voneinander geschildert und dann das Ineinandergreifen derselben.

So wichtig die physikalischen Faktoren für den mechanischen Gesteinszerfall in heissen und kalten ariden und kalten humiden Zonen sind, treten dieselben bei der Humusbildung erheblich in den Hintergrund. In den genannten Klimaten ist die Gegenwart organischer Substanz minimal und lokal äusserst beschränkt, da die Lebensbedingungen ungünstige sind. Ansammlungen organischer Reste finden in grösserem Umfange erst dort Verbreitung, wo die physikalischen Einflüsse vor denen chemischer und organogen-chemischer Natur zurücktreten. Bodenrelief, Temperaturwechsel, Wasser in festem, flüssigem und gasförmigem Zustande, Wind und endlich die Biosphäre mit ihrer ausgedehnten Formenmannigfaltigkeit

[1]) Kolleg von F. Wohltmann, Allgemeine Acker- und Pflanzenbaulehre.

wirken stets zusammen mit den chemischen und organogen-chemischen Faktoren.

Von grösserer Wichtigkeit erweisen sich die chemischen Momente: die Atmosphäre, das mit Säuren, Basen oder Salzen angereicherte Wasser, die chemische Massenwirkung, die gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussungen der Salze, die Adsorptionsvorgänge der in kristalloide und kolloide Zerteilung übergegangenen Verbindungen. Alle diese chemischen Einflüsse können sich ganz verschieden bei der Humusbildung äussern. Besonders treten zwei chemische Prozesse hervor, die die Zerstörung der organischen Substanz verursachen: die durch Sauerstoff bewirkte Oxydation = Verwesung und der säkular verlaufende Reduktionsvorgang der Fäulnis, der infolge des inneren Zerfalles zu einer Anreicherung an Kohlenstoff führt. Die Folge beider, meist nebeneinander verlaufenden Erscheinungen ist die fortwährende chemische Inkonstanz des stets in Umwandlung begriffenen Humus. Daneben sind fernerhin Vorgänge denkbar, welche durch Azidität, Alkalinität oder Salze ausgelöst werden, z. B. die Zerlegung der Proteide durch Säuren oder Verflüssigung der Globuline durch Alkalispuren oder verdünnte Neutralsalze. Der Humus durchläuft eine unübersehbare Fülle von einzelnen Zwischenstufen, bis er die Endprodukte Wasser, Kohlensäure, Methan, Wasserstoff, Ammoniak, Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Stickstoff erreicht; denn diese Metamorphose in der Natur führt nicht sofort zu den genannten völlig oder grösstenteils abgebauten Verbindungen, sondern die Oxydation und Fäulnis machen je nach den einwirkenden Umständen bald hier, bald dort Halt.

Neben den Vorgängen physikalischer und chemischer Art gehen besonders in organisch gedüngtem Kulturboden Umsetzungen einher, die sich als spezifische Wirkungen oberflächenaktiver Körper erweisen und täuschend ähnlich dem Abbau durch Organismen verlaufen. Die experimentelle Kolloidchemie ist mit diesen Erscheinungen vornehmlich durch Arbeiten von Bredig, Ikeda und ihren Schülern über anorganische Fermente bekannt gemacht worden. Die Autoxydation der Ackerkrume ist in der Hauptsache nicht durch Fermente bedingt, sondern gleich den Kalkstickstoffzersetzungen der katalysatorisch wirkenden Gele von MnO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 und SiO_2 zu Harnstoff eine Folge der Wirkung genannter anorganischer Bestandteile und einiger ihrer Salze als Sauerstoffüberträger.[1]) Wasserstoffsuperoxyd, Aloin, cholesterinähnliche Verbindungen und Ölsäuren werden zerstört. Charakteristisch sind die Lähmungserscheinungen geringer Spuren von Giften, Schwefelkohlenstoff, Quecksilberchlorid und Blausäure und demgegenüber auch die gesteigerte Spaltung durch Gegenwart von Alkali- und Erdalkalisalzen oder einfacher organischer Hydroxylsäuren, besonders Zitronensäure.[2])

[1]) Kappen, Fühlings Landw. Ztschr. 59, 1910, S. 657—679. — Ulpiani, Kolloid-Ztschr. 9, S. 39.

[2]) M. X. Sullivan und R. R. Reid in Journ. Ind. Eng. Chem. 1911, Bd. 3, S. 25. — J. Sarthou in Journ. Pharm. Chim. 1911, 7. Reihe, Bd. 3, S. 49.

Im allgemeinen ist die Tätigkeit von Katalysatoren bei der Humifikation noch wenig untersucht. Vielleicht zum grössten Teil nimmt die organisierte Welt selbst Anteil an der Vernichtung der Lebewesen. Besonders eigenartig berührt dabei die Tatsache, dass bei der Zerstörung höhere Tiere und Pflanzen vor den niederen und niedrigsten Organismen zurücktreten, den Algen und heterotrophen Saprophyten, Bakterien und Pilzen. Die Gliederung der Umsetzungsvorgänge deckt sich ganz allgemein mit den Haupttypen der chemischen Reaktionen. Fäulnis- und Verwesungsbakterien mit aeroben und anaeroben Lebensbedingungen treten in Erscheinung, in deren einzelnen Gruppen wieder Spaltungs-, Oxydations-, Reduktions- und Adsorptionsprozesse vorherrschen können. Von Wichtigkeit für ihre Vegetation sind zusagende physikalische Zustände, wie passende Temperatur, Feuchtigkeit, Sauerstoffzutritt resp. -abschluss. Chemisch günstige Faktoren sind vornehmlich neutrale bis schwach alkalische Reaktion des Nährmediums, Entfernung der Stoffwechselprodukte, die mitunter giftig wirken. Im Verein mit der angewandten organischen Chemie geben sich wichtige Anhaltspunkte für die Auffindung von einzelnen Richtlinien bei der Humusbildung. Denn Eiweissstoffe, Zellulose und Traubenzucker werden nicht ohne weiteres in die Endprodukte der fermentativen Zersetzung übergeführt.

Vielmehr werden Eiweisskörper, sogar die schwer angreifbaren Nukleoproteide, erst zu Albumosen, Peptonen und Aminosäuren abgebaut, bei der Zellulosezersetzung wird über 50 % zu Fettsäuren umgeformt. Das Pektin der Faser wird über verschiedene Zwischenstufen vergärt. Selbst bei dem scheinbar so übersichtlichen Vorgang der Alkoholbildung aus Traubenzucker geht der Synthese ein tiefgehender Abbau voraus. Ohne jede Beziehung zu den Endprodukten entstehen Zwischenprodukte, wie Phosphorsäureester. Nebenprodukte der Hefegärung sind Glyzerin, Bernsteinsäure und, wie Ehrlich zeigte, das Fuselöl, welches als Zerfallsprodukt von Leuzin und Isoleuzin auftritt. „Der Abbau kann in jedem Moment wieder Halt machen und das gebildete Produkt im Mittelpunkt zahlreicher Synthesen stehen. Die Energie macht sich die Zelle nach Bedarf in fein abgestufter Weise aus den Bausteinen der Nahrungsstoffe in Teilbeträgen des Energiegehaltes frei, bis schliesslich der Abbau bei den Endprodukten angelangt ist.“ [1]) Unter besonderen Umständen sind nach Kaserer [2]) stickstoffbindende Bakterien in der Lage, die Stickstofffestlegung aus dem Nährsubstrat ohne Energieaufwand durchzuführen. Ein solcher Vorgang kann keineswegs als etwas Absonderliches angesehen werden, geht doch im Magendarmkanal der höheren Tiere die Hydrolyse und der Wiederaufbau der Nahrungsstoffe ohne Energieverlust und Wärmetönung vor sich. In dem stufenweisen Abbau von Kohlehydrat, Fett, Eiweiss usw. liegt das Geheimnis der Humusbildung.

[1]) E. Abderhalden, Synthese der Zellbausteine in Pflanze und Tier, S. 23, 110.
[2]) Int. Mitt. f. Bodenk. I, Heft 3, 4, S. 367—375.

Passiv nimmt an der Vermehrung des Humus die Biosphäre Anteil, indem sie Sekrete, Exkrete abgibt; den Bakterien, Algen und, nach den Zählungen von Ramann, den Kleintieren des Bodens ist eine solche nicht zu unterschätzende Leistung in erster Linie zuzuschreiben. Dazu kommt, dass jeder Organismus dem Tode verfällt. So stellt die Humifikation nur ein Zwischenglied der auf Erden herrschenden Metabiose dar, die sich in den Worten Marc Aurels zusammenfassen lässt: „Alles was du siehst, wird die allwaltende Natur bald verwandeln und aus diesem Stoff andere Dinge schaffen und aus deren Stoff wiederum andere, damit die Welt immer verjüngt werde."

b) Die Humusformen und ihr Einfluss auf die Bodenbildung.

Je nachdem sich die einzelnen Faktoren an der Zersetzung beteiligen, verläuft der Gang der Umbildung anders, und die Endprodukte zeigen ebenfalls verschiedenes Aussehen. Ein aufmerksames Studium der Morphologie von humushaltigen Böden zeigt, dass ebenso wie bei der Verwitterung anorganischen Materials die Eigenschaften des Humus von dem physikalischen, chemischen und organogen-chemischen Zustand abhängig sind. Nach den Ergebnissen der aufblühenden Agrogeologie heisst das aber, Ursprungsmaterial, Relief, Biosphäre und Klima decken sich mit der Summe der drei skizzierten Faktoren. Die Einteilung der Bodenzonen sowohl wie der Humusarten erfolgt fast allgemein unter dem Gesichtspunkte klimatischer Zustände. Nach Versuchen, die ihren Ursprung russischen Forschern verdanken, lässt sich ein anderes Moment für die Klassifikation heranziehen. Es ist die Reaktion der natürlichen Bodenlösung als Resultante aus den genannten Verwitterungsagentien. Gerade von kolloid-chemischem Standpunkte hat diese Disposition bereits manche wichtige Ergebnisse gezeitigt. Die folgenden Ausführungen sollen dieser Einteilung um so eher folgen, da die später aufgestellten Hypothesen in dieser Richtung verlaufen und die Beobachtungen jene stützen. Selbstverständlich soll damit keineswegs in Frage gestellt werden, dass ein und derselbe Boden einmal basisch und ein anderes Mal sauer reagieren kann. Eine lange währende neutrale Reaktion existiert als solche nur in seltenen Fällen, sie wird das Mittel zwischen sauer und alkalisch sein. Die Reaktion mit der grössten zeitlichen Ausdehnung und höchsten Intensität wird dem Verwitterungsgang ein bestimmtes Gepräge aufdrücken. Auf den speziellen Fall der Humustheorie übertragen, wird der Humus in drei grosse Typen eingeteilt: Humus saurer, neutraler und alkalischer Böden. Von diesen ist der letzte als Bestandteil der Sodaböden und vielleicht auch mit Chilesalpeter überdüngten Braunerden am wenigsten untersucht. Was den Humus saurer Böden anbetrifft, so ist das wohl das umstrittenste Gebiet der derzeitigen Agrogeologie trotz der Arbeiten von Schreiner-Shorey, Rindell, Sven Odén, Tacke-Süchting, Ehrenberg-Bahr. Auch durch die Beobachtungen japanischer und amerikanischer Forschung, dass humusfreie

Tonböden bei der Prüfung mit einem Farbstoff-Indikator sauer reagieren, ist keine Klärung dieser Frage erfolgt. Ohne bereits hier auf die Berechtigung der verschiedenen Ansichten einzugehen, steht doch so viel fest, dass der Humus allem Anschein nach in den drei Entwicklungsformen von grosser, zum Teil ausschlaggebender Wichtigkeit ist.

1. Humus saurer Böden.

Der saure Humus hat mit wenigen Ausnahmen von tropischen Flachmooren in der kühlen und kalten gemässigten Zone der nördlichen Hemisphäre und den entsprechenden Bildungen im Mittel- und Hochgebirge eine ausgedehnte Verbreitung gefunden. Da über die aussereuropäischen Moore so gut wie alle Angaben fehlen, kann nur die Bildung der vom ozeanischen Klima abhängigen sauren Humusarten Europas skizziert werden. Die reichlichen Niederschläge während des ganzen Jahres, die sich zu einer ausgesprochenen Regenperiode im Sommer, zum Teil auch im Winter verdichten, die hohe relative Luftfeuchtigkeit und niedrige Verdunstung verursachen eine starke Auswaschung, welcher durch Hinaufpumpen der Nährstoffe die Pflanzenproduktion nicht mit Erfolg entgegentreten kann; denn dieselbe ist infolge der tiefen, normalen Jahrestemperatur gegenüber den Tropen verhältnismässig spärlich. Die absterbende Vegetation wird derart langsam abgebaut, dass sich für saure Gräser, Moose und besondere Laub- und Nadelholzarten günstige chemische und physikalische Standortsfaktoren darbieten. Die zwei Hauptvertreter der Vermoorung sind Flach- und Hochmoore, welch letztere, im allgemeinen aus den ersteren hervorgehend, den natürlichen Schlussstein in der Entwicklung darstellen. Diesen beiden Haupttypen stehen andere Moorarten nahe, deren Genesis und Endprodukt mit den genannten grosse Ähnlichkeiten aufweist. Hier sind zu nennen der Rohhumus und Trockentorf von Buche, Birke, Erle und Fichte, Heidetorf, Gehängemoore, Alpenhumus und die Tundra der kalten Klimate. Unter Wasser entstehen als Ablagerung tierischen und pflanzlichen Planktons samt dessen Exkrementen und abgestorbenen Leibern die Sapropelithe. Eine ausführliche Behandlung der zuletzt angeführten Humusbildner erübrigt sich, sie reihen sich in das Schema der beiden wichtigsten Typen ein.

Die Flachmoore verdanken ihren Ursprung der Verlandung stehender Gewässer oder wenigstens der Gegenwart stagnierender Nässe. Unter dem Einfluss der Vegetation gelangen zu Beginn Sedimente sandiger, toniger und besonders kalkiger Natur zum Absetzen. Dem Wachstum der Schichten folgend, nehmen die Rückstände der Pflanzen- und Tierwelt als Leber- und Muddetorf gegenüber den mineralischen Bestandteilen mehr und mehr zu. Endlich treten Schilfrohr, Seggen und Binsen auf, die das Gewässer bis zur Höhe des Mittelwassers ausfüllen, so dass sich Erlenwald mit dem Bruchwaldtorf als Schluss der Niederungsmoorbildung anzusiedeln vermag. Der in der Eigenart des Entstehungsvorganges bedingte hohe Kalk- und Stickstoffgehalt dieser Böden im Verein mit den verhältnis-

mässig günstigen Humusformen verleiht den Grünlandsmooren noch die Fähigkeit, das bakterielle Leben in begrenztem Mafsstabe aufrecht zu erhalten. Azotobakter und Nitrifikationsbakterien scheinen autochthon nicht vorhanden zu sein, wohl aber eine virulente vegetative Bakterienflora, besonders von Säurebildnern, wie Klostridien. Die Verwesungsvorgänge werden von denen der Fäulnis zurückgedrängt.

Viel misslicher liegen die Verhältnisse für einen günstigen Abbau der Humusstoffe bei den Hochmooren. Unter der Vorbedingung starker Entlaugung besonders des Kalkgehaltes und infolge des mehr und mehr zurücktretenden Einflusses der natürlichen Grundwasserverhältnisse ist die Möglichkeit für die Hochmoorentwicklung auf Flachmoor oder dem Rohhumus ursprünglicher Wälder gegeben. Nur wenige Vertreter der Flora haben sich solchen Bedingungen angepasst. Die Vegetation wird durch die Eigenart des Bodens, dessen physiologische Trockenheit bekannt ist, gezwungen, einen ausgesprochen xerophilen Charakter anzunehmen. Die Zusammensetzung des Hochmoores ist deshalb auch ziemlich einfach. Ein dichter Sphagnumteppich, der hier und da von kleinen Erhebungen mit Calluna, Erika, Eriophorum und Scheuchzeria durchsetzt wird, bildet den Hauptbestandteil des Moores. In wechselnden Höhen des Profiles sind andere Horizonte eingeschaltet, die ihren Ursprung einem längere Zeit anhaltenden Wechsel im Wasser- und Nährstoffhaushalt des Bodens verdanken. Mit dem Wachstum des Moores lässt in den oberen Schichten der Wassergehalt langsam nach, Heidekraut und Kiefer nehmen an Ausdehnung zu, da sie jetzt Verhältnisse vorfinden, die denen auf armen trockenen Sandböden ähneln.

Eine Oxydation durch Bakterien und Luftsauerstoff ist so gut wie ausgeschlossen, wodurch die Akkumulation der organischen Masse fast unbegrenzt weiter fortschreitet. Das von vornherein schon keimarme Hochmoor beherbergt neben einer reichen Flora von Myxomyceten und Mucorineen vorwiegend sporenbildende Organismen samt deren Sporenformen von niedriger Virulenz; freilebende Stickstoffbakterien und symbiotische Arten fehlen. Der höhere Säuregehalt gegenüber dem Flachmoor wird durch das Fehlen der neutralisierenden Agentien erklärlich. In dem schwer zersetzbaren Moor überwiegen die Fäulnisvorgänge und die allmählich vertorfende Masse reichert sich nach Abspaltung von Wasser, Kohlensäure, Wasserstoff und Methan an oxydationsfähigem Kohlenstoff an. Dabei wird die Pflanzenstruktur weitgehend konserviert.[1])

Die Beeinflussung der Bodenbildung durch die sauren Humuskomplexe ist als ganz ausserordentlich zu bezeichnen. Sie lässt sich zusammenfassen in den geläufigen Begriffen: Ortstein, Podsol und Kaolin, der freilich in früheren Erdepochen günstigere Entstehungsbedingungen vorgefunden zu

[1]) Für die Beschreibung der Moorbildung wurden benutzt: Ritter, Zentralblatt für Bakteriologie Bd. 34, S. 577—666; Weber, Mitt. des Vereins z. Förd. d. Moorkultur im Deutschen Reiche Bd. 22, S. 117—131; Bd. 25, S. 307—321; Tacke, ebenda Bd. 22, S. 135—145.

haben scheint. Denn die echten Kaoline des Tertiärs sind unter einer Decke tropischen Flachmoores aus Röhricht von allerlei Gräsern, Sumpfzypressen, Mammutbäumen und Magnolien zur Entwicklung gekommen. Vielleicht liegen ähnliche Verwitterungsfaktoren in den Ursprungsländern der Schwarzwässer im nördlichen und mittleren Südamerika vor.

2. Humus neutraler bis schwach alkalischer Böden.

Die sauren Humusarten liefern bei richtiger Kultivierung und fleissiger Beobachtung eines physikalisch und chemisch günstigen Zustandes dem Landwirt ein Material, das glänzende Erträgnisse zu liefern vermag. Das Bestreben des Kulturingenieurs geht dahin, dem Moor durch Entwässerung, event. verbunden mit Bewässerung, Düngung und Bearbeitung, künstlich die Eigenschaften zu verleihen, die den Humus besonders wertvoll machen für die Bodentypen des kontinentalen Klimas. Dieselben bedecken in ihrer fruchtbarsten Form als Tschernosiom weite Länderflächen. Trotz des günstigen Bodenzustandes entbehrt diese Zone im Gegensatz zum kalten und kühlen gemässigten Klima des Baumwuchses. Der Grund liegt darin, dass die russische Steppe ein typisches Grasflurklima besitzt, welches baumfeindliche Elemente[1]) enthält. Unzulänglichkeit der Niederschläge, Trockenheit der Luft, heisse Sommer, kalte Winter, mit heftigen trockenen Ostwinden, kennzeichnen die Witterungszustände. Durch ein mildes und feuchtes Frühjahr und einen ebensolchen Frühsommer wird eine rege Besiedelung mit Steppenpflanzen gefördert, deren üppigster Wuchs im Mai und Juni eine phänologisch-charakteristische Flora umfasst, von Tulpen und Fritillarien mit Adonis und Pulsatilla in den ersten Frühlingstagen, Mitte Mai sind Cruziferen und Labiaten an deren Stelle getreten, Anfang Juni blühen Leguminosen, Sileneen, neue Labiaten und Boragineen.[2]) Mit Einsetzen der Trockenheit erlischt dann die Vegetation gänzlich mit Ausnahme der Euphorbia und wolligen Stiparasen. Wenig von der Natur der Ursprungsminerale abhängig, verharrt der Boden trotz der Auswaschung leicht und schwer löslicher Salze aus den obersten Schichten in einem an Nährstoffen reichen Zustand, für deren perpetuierliche Erneuerung die Vegetation in Verbindung mit dem äusserst regen Bakterienleben und Staubfall selbst zu sorgen imstande ist. Die niedere Flora vermag die Verwesungs- und Fäulnisvorgänge unter dem zeitweisen Schutz der dichten Vegetation bei der neutralen bis schwach alkalischen Reaktion ihres Nährmediums derart rasch zu Ende zu führen, dass Teile mit erkennbarer Pflanzenstruktur nicht vorhanden sind. Die organische Substanz, deren völliger Abbau durch die ausgesprochene Periodizität zwischen der heissen Trocknis im Sommer und dem starken Frost der Wintermonate verhindert wird, tut sich nur kund durch die braun- bis tiefschwarze Farbe und die Teilnahme an den teils chemischen, teils physikalisch-

[1]) Schimper, Pflanzengeographie, S. 577.

[2]) Drude, Handbuch der Pflanzengeographie, S. 383–384.

chemischen Reaktionen der Verwitterung. Durch das günstige Ineinandergreifen der Momente steigt der Humusgehalt bis 20 %. Er ist durch seine spezifische, freilich chemisch noch undefinierte Form von Wichtigkeit für die physikalische, chemische und bakterielle Struktur. Physikalisch, weil er die Auswaschung der Sesquioxyde und indirekt wahrscheinlich der Kieselsäure unmöglich macht und dem Boden eine ausgezeichnete Krümelung verleiht; damit geht Hand in Hand der Reichtum an chemisch nützlichen Nährstoffen und das kräftige Gedeihen der niederen Organismen.

3. Humus alkalischer Böden.

Eine Zunahme der Alkalinität ist in Böden, die unberührt von der kultivierenden Hand des Menschen geblieben sind, die natürliche Folge von Klimaformen, die sich mit denen des Tschernosiomtypus an vorteilhaften Einflüssen nicht vergleichen lassen. Die geringen Niederschlagsmengen im Verein mit den extremen Temperaturschwankungen beschränken die Flora stark. Ihre Bedeutung für die chemisch günstigen Vorgänge im Boden kann sich nicht im entferntesten mit jener für den Tschernosiom messen; im Gegenteil wird die Vegetation indirekt schädlich als Quelle nachteiliger Humusformen. Tonangebend für die Pflanzenwelt der Alkaliböden sind Halophythen aus der Gruppe der Chenopodiaceen und Steppengräser. So kommt es, dass in typischen Sodaböden die Erdalkalien als Sulfate und Karbonate durch Auswaschung im Untergrund festgelegt werden. Demgegenüber werden die leichtlöslichen Alkalikarbonate entweder infolge von Kapillartransport bei Einsetzen der Trockenheit oder vermittels besonderer Adsorptions- und Austauschvorgänge zwischen Natronsalzen einerseits, Humaten und Silikaten andererseits auf kolloidchemischer Grundlage, wie neuerdings Gedroiz annimmt,[1]) in der Oberkrume angereichert. In Parallele zur Vegetation ist das Bakterienleben auf die Zeit beschränkt, in der eine schützende und nahrungsspendende Pflanzenwelt samt niedriger Alkalikonzentration zur Verfügung steht. Die 1—5 % betragende Humusmasse wird vom Boden sorgsam konserviert und nimmt äusserlich ähnliche Formen wie saurer Humus an. Sirupartige, schmierige Lösungen organischer Stoffe entstehen, die dem Boden die Eigentümlichkeiten eines plastischen, stark gequollenen Geles aufprägen. Diese ausgesprochen reversiblen Kolloide sind aber noch anderweitig von Bedeutung; allem Anschein nach fällt ihnen die Rolle zu, die Auswaschung der Sesquioxyde aus der Oberflächenschicht durch eine kolloide Schutzwirkung bei wolkenbruchähnlichen Platzregen zu fördern. Trotz der alkalischen Reaktion des Mediums kommt der Verwitterungsprozess in diesem Falle fast zu demselben Resultat wie bei Azidität. Ein dünner, feinsandiger, an Kieselsäure angereicherter Horizont des „salzerdigen

[1]) Mitteilungen aus dem Bureau für Ackerbau und Bodenkunde am Gelehrten-Komitee der Hauptverwaltung für Landesorganisation und Landwirtschaft Petersburg, Mitteilung 8.

Podsols“ überlagert ein plattenartig gegliedertes Profil, das von oben nach unten zusammengesetzt ist aus

gequollenen Solen und Gelen in konzentrierter Form,
kohlensaurem Kalk + Humusgelen,
Gips + Sesquioxyd = Gelen.

In diese drei Haupttypen der organischen Materie reihen sich diejenigen der Braunerden und degradierten Tschernosiome einerseits, der kastanien- und schokoladenfarbigen Böden andererseits ein. Trotzdem für andere Fälle Studien in Grenzgebieten wertvolle Hinweise auf die tatsächlichen Vorgänge erbringen, versagten bisher die Beobachtungen im Felde. Die allgemeine Annahme geht dahin, dass ein ursächlicher Zusammenhang zwischen den Vorgängen der Bodenbildung und den Humuskolloiden besteht. In dem sauren Podsol sind die organischen Sole durch den niedrigen Elektrolytgehalt stabilisiert, so dass sie durch eine hohe Konzentration befähigt sind, als Schutzkolloide zu wirken. Im Tschernosiom sinkt die Menge der dispersen Phase bis auf den Schwellenwert herunter. In Alkaliböden begünstigt der kolloide Humus wiederum die Auswaschung von Eisenoxyd und Tonerde, obgleich die organische Substanz in ausserordentlich geringer Menge vorhanden ist. Dass den Humussolen folglich oberhalb und unterhalb des Flockungsoptimums, d. h. in sauren und sodahaltigen Böden eine schützende Eigenschaft zukommen soll, ist sicherlich zweifelhaft. „In bezug auf die Rolle der Humusstoffe im Boden besteht offenbar ein Widerspruch: einerseits sollen sie teilweise als Schutzkolloide wirksam sein, und sie sollten also den physikalischen Zustand des Kulturbodens verschlechtern; andererseits sind aber humusbildende Stoffe, wie jedermann weiss, für Tonböden die allerbesten Verbesserungsmittel.“ [1]) Humus und Tonteile sollen sich hier ausfällen und Krümelstruktur annehmen.[2]) Dem steht aber das Fickendeysche Experiment der Schutzwirkung und die Tatsache der gleichsinnigen elektrischen Ladung von Humus und Tonaufschlämmung gegenüber. Die Schutzwirkung tritt offenbar auf salzarmen Tonböden hervor, die zuweilen Humusstoffe typisch emulsoider Art besitzen; dieselben werden durch Kalk nicht ausgefällt, sondern bilden mit feinkörnigem, kohlensaurem Kalk formbare Massen.[3])

III. Die kolloide Natur des Humus.

Soviel steht ziemlich gewiss fest, dass dem Humus die genannten Eigenschaften oberflächenaktiver Natur bloss in dem Zustande teilhaftig sind, in welchem eine „Zerstörung der organisierten Zellstruktur, Verbrauch der leichter angreifbaren Bestandteile der Abfallreste und Hervortreten der ausgesprochen kolloiden Eigenschaften der noch erhaltenen organischen Verbindungen“ erfolgt ist.[4])

[1]) Albert Vesterberg, Verhandl. d. 2. Internat. Agrogeol. Konferenz, S. 23.
[2]) Ramann, Bodenkunde, S. 168.
[3]) Ebenda, S. 173—174.
[4]) „ S. 152.

Für eine experimentelle Bearbeitung der schwebenden Fragen wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Die bisher vorliegenden Arbeiten bauten auf physikalisch-chemischen oder chemischen Methoden auf; ferner war noch die Kombination beider Systeme möglich.

a) Physikalisch-chemische Untersuchungen bei Verwendung von:

1. natürlichem Boden.

Nach den resultatlosen oder nicht befriedigenden chemischen Untersuchungen von SPRENGEL, BERZELIUS, MULDER u. a. hat seit längerer Zeit die VAN BEMMELENsche Ansicht festen Fuss gefasst, dass der Humus infolge seiner physiko-chemischen Eigenart mehr oder weniger als Kolloidkomplex aufzufassen sei, bei dessen Studium chemische Eingriffe peinlichst zu vermeiden sind. Besonders aus den Untersuchungen von MIKLAUZ[1]) geht hervor, dass die aus Torf mit Säure und Alkali dargestellten Humussäuren nichts anderes als Laboratoriumsprodukte sind. Seitdem man sich zu dieser Anschauung durchgerungen hatte, war ein günstiges Prognostikon für eine Erfolg versprechende Bearbeitung der Humusreaktionen gegeben.

Bereits im Jahre 1883 hat A. PETERMANN[2]) „Versuche über die Dialyse des Ackerbodens“ angestellt; sämtliche der Prüfung unterzogenen Kulturböden liessen relativ ganz beträchtliche Mengen organischer Substanzen durch Pergamentpapier diffundieren. Dabei ist in erster Linie das Ergebnis von Wichtigkeit, dass die diffusionsfähige organische Substanz verschieden von GRANDEAUS „Matière noire“ ist, da letztere das Pergamentpapier nicht passiert, ferner von Humussäure und humussaurem Ammoniak abweicht, welche ebenfalls nicht dialysieren. Da der Arbeit die Beantwortung einer pflanzenphysiologisch wichtigen Frage zu Grunde lag und die kolloidchemischen Prüfungsmethoden noch unvollkommen waren, vermochte PETERMANN keine bestimmte Aussage über die Natur der diffundierten und im Boden gebliebenen dispersen Phase zu machen.

Das systematische Studium setzte erst ein, als E. FICKENDEY[3]) ein wichtiges Kapitel der Kolloidchemie des Humus aufrollte. Durch vergleichende Koagulationsversuche der Aufschlämmung eines Kaolins und natürlichen humushaltigen Tonbodens kam er zu der schon von SCHLÖSING[4]) angedeuteten Schlussfolgerung, dass reversible Humuskolloide die Schutzwirkung auszuüben vermöchten. Mit dieser Tatsache lieferte er den ersten experimentellen Nachweis für eine Eigenschaft der organischen Bodensubstanz, die derselben eine ungeheure Teilnahme an agrogeologischen Prozessen sicherte. Eine aufmerksame Beobachtung in der Natur bestätigte praktisch den Versuch im Laboratorium.

---

[1]) Zeitschrift für Moorkultur und Torfverwertung Bd. 6, S. 285.
[2]) Zentralblatt f. Agrikulturchemie Jahrg. 12, S. 361—363.
[3]) Journal f. Landwirtschaft Bd. 54, S. 342—348.
[4]) Ann. de chim. Bd. 2, S. 539.

Von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend, haben sich dann Baumann und Gully[1]) mit der Frage der Kolloidnatur von Hochmoor beschäftigt. Sie kamen zu dem Resultat, dass die Prozesse der Bodenbildung durch Hochmoor eine Funktion der Adsorption an den lebenden oder abgestorbenen hyalinen Zellwänden der Sphagnumzellen sind. Eine indirekte Bestätigung ihrer Versuchsergebnisse hat Wieler beigebracht.[2]) Bei Verwendung der Gullyschen Jodprobe, Behandlung der zu prüfenden Substanzen mit 10 %igem essigsauren Kalzium und Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit (nur in einem Falle) fand er, dass der zum Teil stark saure Charakter von Nadeln, Blättern, Stengeln verschiedener Pflanzen und von Zellulose kolloider Herkunft sei.

Tacke und Süchting[3]) haben sich der Aufgabe unterzogen, die Ansicht der Münchener Forscher, dass keine freien Humussäuren im Torfmoor existieren, zu prüfen. Mit Recht betonten sie, dass die Anwendung der Adsorptionsisotherme bei Benutzung verschiedener Salzlösungen nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln gestattet ist, wenn man ein Ineinandergreifen der Reaktionen von Oberflächenwirkung und chemischem Gleichgewicht ausschalten will. Eine Nachahmung verschiedener Adsorptionsreaktionen mit definierten Kolloiden wie Stärke und Filtrierpapier, ausserdem mit Torfmoor selbst, ferner Quellungsversuche und die Jodprobe zum Nachweis der Zellwände hatten abweichende Resultate im Gefolge, woran freilich die Verwendung anderen Ausgangsmaterials beteiligt sein kann. Von Wichtigkeit ist, dass es trotz der Entwicklung von Wasserstoff aus einem Eisen-Moostorfgemisch und der Inversion von Saccharose mit Moostorf nicht gelungen ist, die Säurenatur des Humus zu beweisen. Dazu kommt noch, dass die neueste Nachprüfung durch Gully[4]) die früheren Versuche bestätigt hat.

Zur Deutung der funktionellen Differenzierung des Humus bei der Verwitterung ist ein anderer Befund der Arbeit von Baumann-Gully des Interesses wert. Nach einer grossen Zahl von Adsorptionsversuchen fanden sie als Schlussfolgerung, dass kolloides Eisenoxyd und Aluminiumoxyd mit zunehmender Konzentration die Fähigkeit besitzen, die negativen Kolloide von Sphagnum und Moostorf umzuladen. Bei Gegenwart von Salzen vermag die Zellhaut wie ein Katalysator zu wirken, indem sie fortwährend aus dissoziierten Salzlösungen Hydrate erzeugt und den lebenden Zellen zuführt. Ist aber das Bedürfnis an Basen gedeckt, dann hört die Diffusion auf; die Basen werden sich an der Zellhaut häufen und nicht allein die negative Elektrizität ausschalten, sondern schliesslich die Zellhaut umladen, so dass nun auch den zur Ernährung nötigen Säuren der Zugang offensteht. Durch die Umladung wird also die Nährstoffaufnahme selbsttätig reguliert.[5])

[1]) Mitt. d. Kgl. Bayr. Moork.-Anst., Heft 3—5.
[2]) Vortrag auf der 84. Vers. d. Naturf. u. Ärzte.
[3]) Landw. Jahrb. Bd. 41 und 45 (Tacke, Densch und Arnd).
[4]) Mitt. d. Kgl. Bayr. Moork.-Anst., Heft 5.
[5]) Ebenda, Heft 4, S. 100, 154—155.

Auf der Basis dieser Beziehungen kann man nicht allein zu einer neuen Anschauung über die Nährstoffresorption durch Sphagnen gelangen, sondern es lässt sich auch ein kausaler Zusammenhang zwischen Umladung und Flockung resp. Schutzwirkung der Humussole konstruieren. Eine Kombination im Sinne von Baumann und Gully läuft aber den Kenntnissen über die kolloide Natur des Plasmas und der Plasmahaut zuwider. Will man das Phänomen der Konvektion zur Erklärung überhaupt beibehalten und sich nicht der experimentell weitgehend gestützten Anschauung von W. Ruhland[1]) anschliessen, dass die Aufnahme durch die lebende Zelle keine Löslichkeitserscheinung ist, sondern ein ausgesprochener Filtrationsprozess, wobei die Gele der Plasmahaut die Rolle des Ultrafilters spielen, so ist doch nach den Untersuchungen von W. Lepeschkin,[2]) F. Czapek und A. Nathanson die partielle Eiweissnatur der Plasmahaut erwiesen. Die experimentelle Kolloidchemie weiss aber zurzeit nur Fälle anzuführen, in denen gewisse Eiweisskörper bei alkalischer und neutraler Lösung negativ geladen sind und bei Azidität einer kathodischen Umladung unterliegen. Unter Berücksichtigung dieser Überlegung gelangte J. Endler[3]) durch Färbeversuche an Elodea-Zellen zu der Erklärung, dass bei basischer, neutraler und schwach saurer Reaktion die Plasma-Permeabilität von den elektro-negativen Funktionen dirigiert wird. Nach Überschreitung des zwischen $\frac{n}{12800}$ und $\frac{n}{6400}$ Oxalsäure — d. h. $1{,}56 \cdot 10^{-4}$ und $0{,}78 \cdot 10^{-4}$ n. $H^{\cdot}$ — gelegenen isoelektrischen Punktes tritt die positive Ladung in den Vordergrund. Zwischen den Ansichten von Endler und Baumann bestehen also ausserordentliche Inkongruenzen. Aufgabe des experimentellen Teiles dieser Arbeit wird es sein, die Baumannschen Resultate, gegen die sich auch rein theoretische Bedenken erheben lassen, mit dem anders gewonnenen kolloiden Ausgangsmaterial nachzuprüfen, soweit die Frage in den Rahmen der Untersuchungen hineingehört.

Die Summe der Arbeiten geben die eindringliche Lehre, dass die Erklärungen von Baumann-Gully keine unbedingte Folgerung ihrer Versuchsergebnisse sind. Sie zeigen ferner, „dass es um die Reproduzierbarkeit der mit dem hier vorliegenden Material gewonnenen Resultate schlecht bestellt ist, und dass die Schlussfolgerungen aus denselben mit mehr Vorbehalt zu ziehen sind, als das bisher geschehen ist.“[4]) Diese Ansicht ist aber nicht nur bei der Arbeit von Baumann und Gully ausdrücklich zu unterschreiben, sondern auch betreffs mancher anderer in diesem Kapitel angeführten Experimente, die ohne Nachprüfung als allgemein gültig angesehen werden.

[1]) Kolloid-Ztschr. 12, Heft 3, S. 113—123.

[2]) Lepeschkin bringt interessante Einzelheiten in Kolloid-Ztschr. Bd. 13, Heft 4, S. 181—192.

[3]) Biochem. Ztschr. Bd. 45, S. 359; ebenda Bd. 54, S. 59—77.

[4]) F. Bahr, Ref. über Tacke und Süchting: „Über Humussäuren“ in Kolloid-Ztschr. Bd. 12, S. 60—61.

2. Kolloide enthaltenden Bodenlösungen.

Jedoch nicht allein in den von Bahr geäusserten Bedenken liegt der Mangel der Untersuchungsmethodik; dazu kommt, dass bei den genannten Arbeiten nicht der Versuch gemacht worden ist, Reaktionen auszuschalten, die durch die Gegenwart von Kristalloiden, von denen oft kleinste Mengen genügen, eine Beeinflussung erfahren können. Ein bekanntes Beispiel ist ja die stark wechselnde Empfindlichkeit von Eisenoxyd gegen Elektrolyte und entgegengesetzt geladene Kolloide je nach dem Reinigungsgrade.

Dieser Schwierigkeit sind W. Thaer[1]) und neuerdings B. Aarnio[2]) aus dem Wege gegangen, indem sie durch Filtration Humussole enthaltende Lösungen herstellten. Thaer benutzte ein durch Alkoholfällung gereinigtes Produkt aus Düngerkompost, während Aarnio das aus Hochmoor hergestellte Material durch Dialyse von Beimengungen befreite. Bei der umfassenden Fragestellung, die der Arbeit von Thaer nach früheren Untersuchungen naturgemäss zugrunde liegen musste, ist es nicht gelungen, die chemische Konstitution der Humuskolloide — er nimmt in Übereinstimmung mit Aberson[3]) die Zusammensetzung eines Calciumsalzes an —, das Verhalten gegen kolloides Gold und den elektrischen Ladungssinn eindeutig festzulegen. Dieses ist um so bedauerlicher, da er als erster tatsächlich das organische Bodenhydrosol in Händen gehabt hat. Ferner fand er, dass die Humuskolloide trotz wiederholter Reinigung alkalisch reagierten. Die Vermutung einer kathodischen Konvektion nach Säurezusatz vermochte er nicht hinreichend zu stützen, doch kann damit eine solche nicht als ausgeschlossen gelten, da bei einer experimentellen Prüfung äusserst diffizile Vorgänge mit im Spiele sind, wie sich auch im Verlaufe der Versuche des Verfassers ergab.

Aarnio ist der Möglichkeit einer elektrischen Konvektion nicht näher getreten. Es lag nicht in der Richtung der „experimentellen Untersuchungen zur Frage der Ausfällung des Eisens in Podsolböden". Ihm ist die Festlegung des Schwellenwertes zwischen Humus und Eisenoxyd resp. Tonerde gelungen, ein Resultat, das um so bedeutungsvoller ist, als das Ergebnis parallel zu vorhandenen Prozessen der Podsolisierung verlaufen ist. Die Ausübung eines Schutzes von Humus gegen Ferrioxyd unterhalb oder oberhalb des Schwellenwertes ist hierbei vielleicht anzunehmen, aber noch nicht bewiesen, ebensowenig die von Baumann-Gully angenommene Umladung des Humus durch die Sesquioxyde.

b) Physiko-chemische und chemische Untersuchungen.

Wie bereits erwähnt wurde, machte Thaer zuerst Angaben über eine mögliche chemische Konstitution im Verlauf seiner kolloid-chemischen Untersuchungen. Einen davon völlig abweichenden Standpunkt nimmt

[1]) Journ. f. Landw. Bd. 60, S. 1—18.
[2]) Intern. Mitt. f. Bodenk. Bd. 3, Heft 2 u. 3, S. 131—140.
[3]) Ztschr. für wissensch. Bot. 1909.

B. L. Vanzetti ein in dem Aufsatz „Über das Produkt der elektrolytischen Zerstäubung der Kohlenanode und die Existenz von kolloidem Kohlenstoff.“ [1]) Ausgehend von einer auch bei Ramann[2]) erwähnten, ziemlich verbreiteten Anschauung, die die Färbung des Humus mit der Gegenwart von amorphem resp. kolloidem Kohlenstoff neben anderen organischen Solen in Beziehung zu bringen sucht, stellt er eine Parallele zwischen dem Naturprodukt und dem Mellogen auf. Diese von A. Bartiolo und G. Papasogli näher beschriebene Substanz mit der empirischen Formel $C_{11}H_2O_4$ gewinnt man durch elektrische Zerstäubung einer Kohlenanode in einer elektrolytischen Zelle, wobei sich die Anode zersetzt und das schwarze, in Wasser und noch besser in Alkali kolloidlösliche Pulver zustande kommt. Für eine Analogie zwischen Mellogen und Humus führte er eine grosse Zahl von Vergleichspunkten an, die freilich zum Teil für viele andere Kolloide ebenso typisch sind: anodische Wanderung im elektrischen Strome, dunkle Farbe im trockenen Zustande, Flockung durch Salzsäure, Gelbildung beim Verdunsten, Charakter eines irreversiblen Geles, Bildung äusserst feiner kolloider Lösungen mit Alkalien, intensives Festhalten der anorganischen Verunreinigungen, Verhalten bei Erwärmung, Entstehungsweise durch einen langsamen Oxydationsprozess und energische Reduktionswirkung. Diese letzte Eigenschaft hat das Produkt mit dem von Ehrenberg[3]) durch Salzsäuredigestion, darauf folgendes Auswaschen mit destilliertem Wasser und Dialyse gewonnenen Humuskolloid gemeinsam. Beide vermögen eine alkalische Goldchloridlösung zu reduzieren. Wie eine alkalische Humus- oder Kassler Braunlösung diffundiert Mellogen nicht durch Pergamentpapier; nach Petermann und Thaer scheint aber der natürliche Humus dazu befähigt zu sein.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass zwischen Mellogen und den Phythomelanen oder ihren Vorstufen, die nach Senft[4]) und Hanausek[5]) bei der regressiven Stoffmetamorphose aus den Lamellen und Membranen gewisser Pflanzen entstehen, ebenso wie zu der Graphitsäure $C_{11}H_4O_5$ einige Analogien aufzustellen sind. Ob damit eine Berechtigung vorliegt, dieselben zu dem Humus in Beziehung zu setzen, ist als äusserst zweifelhaft anzusehen.

c) Chemische Untersuchungen.

Diese physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden haben trotz der Fülle von Beobachtungsmaterial zu keinem abschliessenden Ergebnis, nicht einmal für irgend ein eng begrenztes Gebiet geführt, was bei der Schwierigkeit der Materie nicht verwunderlich sein kann. Als letzter Weg blieb die chemische Analyse übrig; diese muss wenigstens zum Teil in der Lage sein, über die kolloide Natur des Humus Aufschluss zu geben,

[1]) Kolloid-Ztschr. Bd. 13, Heft 1, S. 6—9.
[2]) Bodenkunde S. 158—159.
[3]) Kolloid-Ztschr. Bd. 5, S. 30—31.
[4]) 85. Vers. d. Naturf. u. Ärzte. Senft: Das Vorkommen der sog. Phythomelane usw.
[5]) Ebenda: „Die Phythomelane, eine neue Pflanzenstoffgruppe“.

sobald sie mit dem Rüstzeug moderner organischer Analysenmethodik ausgeführt wird. Derartige Isolationen chemisch definierter Körper sind nun tatsächlich mit Erfolg ins Werk gesetzt worden.

1. Mitteilung der chemischen Untersuchungen.

Die ersten Andeutungen über das Vorhandensein definierter Verbindungen rühren von Berzelius und Mulder[1]) her, nach deren Ansicht die saure Torfreaktion durch geringe Mengen freier Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure) verursacht wird. Für Mulder schien es, als existiere „eine Art Eiweissstoff, welche im Boden lange verweilt und die Humussäure verunreinigt. Denn es wurde beim Abdampfen einer Humussäure aus Gartenerde mit Kali zur Trocknung derselbe eigentümliche Geruch entwickelt, den Eiweissstoffe unter Einwirkung von Kali geben".

Eggertz hielt Stickstoff und Schwefel für einen Bestandteil des Humus. Nach Sestini[2]) ist der Stickstoff zum Teil an Amidosäuren gebunden. Zu ähnlichen Resultaten kam neuerdings Valmari.[3])

Hoppe-Seyler wies die Anwesenheit von Holzgummi (Xylan) in vielen Humusvorkommen nach.[4]) Zellulose, Pentosane, organische Körper mit Aldehydsauerstoff,[5]) Harze, Wachse, Fette, Paraffinderivate,[6]) Amidosäuren und Säureamide[7]) wurden identifiziert. F. Mach hat in einem Waldboden oxalsauren Kalk vorgefunden.[8])

In der Behandlung der Frage nach der Zusammensetzung des Humus ist während der letzten Jahre insofern ein grundsätzlicher Umschwung eingetreten, als in der organischen Chemie geschulte Forscher die Behandlung des interessanten Themas in die Hand nahmen.

Suzuki[9]) hat die ersten Anfänge dieser Art unternommen, indem es ihm glückte, mit Hilfe der Esterifikationsmethode E. Fischers Mono- und Diaminosäuren zu isolieren. In derselben Richtung arbeitete Ch. S. Robinson.[10]) Er gewann aus Torf Leuzin und Isoleuzin, die als ein typisches Produkt der Eiweissfäulnis anzusehen sind. Einen erfolgreichen Ausbau erfuhr der von den beiden Forschern angebahnte Weg durch O. Schreiner und E. C. Shorey,[11]) denen die Durchführung der Trennung folgender organischen Verbindungen gelang:

---

[1]) Entnommen aus Mitt. d. Kgl. Bayr. Moork.-Anst., Heft 3.

[2]) Landw. Vers.-Stat. Bd. 51, S. 153.

[3]) Abhandl. der Agr.-Kult. Wiss.-Ges. in Finnland 1912, Heft 3.

[4]) Ramann, Bodenkunde, S. 156.

[5]) Reinitzer, Bot. Zeitg. 1900, S. 71.

[6]) Fr. Frank, Mitt. d. Ver. z. Förd. d. Moork. im D. R. 1902, S. 227—228.

[7]) Dojarenko, Landw. Vers.-Stat. Bd. 56, S. 311. Udransky, Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 12, S. 42.

[8]) Ber. d. Grossh. Bad. Landw. Vers.-Anst. Aug. 1911, S. 39.

[9]) Bull. Coll. Agrikult. Tokio VII, S. 153.

[10]) Journ. Amer. Chem. Soc. XXXIII, S. 1952—1954.

[11]) U. S. A. Dep. of Agric. Bur. of soils Bull. 53 u. 74.

Kohlenwasserstoff Hentriakontan $C_{31}H_{64}$.

Die stickstoffreien Säuren:

Monohydroxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_3$,
Dihydroxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$,
Agrozerinsäure $C_{21}H_{42}O_3$, Paraffinsäure $C_{24}H_{48}O_2$,
Lignozerinsäure $C_{24}H_{24}O_2$.

Zwei dem Cholesterin nahestehende Stoffe:

Phytosterin und Agrosterin, beide $C_{26}H_{44}OH_2O$,

die Monose Pentosan $C_5H_8O_4$.

Die stickstoffhaltigen Säuren:

Arginin $C_6H_{14}N_4O_2$ Histidin $C_6H_9N_3O_2$,
Zytosin $C_4H_5N_3OH_2O$, Xanthin $C_5H_4N_4O_2$,
Hypoxanthin $C_5H_4N_4O$.

Ferner einige Fettsäure-Glyceride, Harzsäuren und Ester dieser Säuren. Hierzu kommen nach den neuesten Ergebnissen von E. Shorey[1]) folgende organische Verbindungen, deren Isolation besonders deshalb wichtig ist, weil Aldehyde und organische Schwefel- und Phosphor-Verbindungen abgeschieden wurden. Es sind:

Oxalsäure $C_2H_2O_4$, Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$,
Saccharinsäure $C_6H_{12}O_6$, Acrylsäure $C_3H_4O_2$,
Salizylaldehyd C_6H_4OHCOH, Mannit $C_6H_{14}O_6$,
ein Rhamnose $C_6H_{14}O_{10}$ enthaltendes Glucosid.

Stickstoffhaltige Säure:

Lysin $C_6H_{14}O_2N_2$, Adenin $C_5H_5N_5$,
Trimethylamin C_3H_9N, Cholin $C_5H_{15}O_2N$,
Trithiobenzaldehyd $C_6H_5CHS_3$,
Pikolinkarbonsäure $C_7H_7NO_2$, Kreatinin $C_4H_7N_3O$,

eine Nukleinsäure mit unbekannter Konstitution und ein noch nicht definierter Aldehyd.

Das Resultat dieser Untersuchungen deckt sich vollkommen mit den heutigen Kenntnissen der physiologischen Chemie, trotzdem noch nicht einmal alle Produkte chemisch definiert worden sind. Es ist ein Komplex von Zersetzungsprodukten der Kohlehydrate, Fette, Eiweisssubstanzen usw. in allen Stadien, wie er durch chemischen und bakteriellen Abbau in Gegenwart von Feuchtigkeit, Temperatureinflüssen, Sauerstoffzutritt oder -abschluss entstehen muss.

Wenn selbstverständlich die Möglichkeit zu betonen ist, dass durch die chemischen Eingriffe in die Natur des Humus Umsetzungen eintreten können, indem z. B. verschiedene Aminosäuren sich sekundär aus bestimmten Atomgruppierungen im Eiweiss bilden, so ist dem entgegen-

[1]) U. S. A. Dep. of Agric. Bur. of. soils. Bull. 88. Journ. Amer. Chem. Soc. 1912, Bd. 34, S. 99—107.

zuhalten, dass die gefundenen Verbindungen unbedingt im Humus enthalten sein müssen. Es fragt sich nur, in welcher chemischen Bindung, d. h. um das Beispiel der Aminosäuren weiter zu führen, in welcher amidartigen Verkettung oder in welchem Dispersitätsgrade, ein Begriff, der oberflächlich betrachtet, die chemische Charakterisierung in diesem speziellen Falle auf das physiko-chemische Gebiet überträgt. Wenn die Tabelle auch bereits einige schwach kolloide Körper anführt, so würde sich aus dieser Überlegung die notwendige Folgerung ergeben, dass der Gehalt des Humus an Kolloiden höher anzunehmen ist. Die Ausgangssubstanz für Nukleinsäure wäre demnach im Nuklein oder Nukleoproteid zu suchen, die bei der Hydrolyse in die Nukleinsäure, Pyrimidin- und Purin-Derivate zerlegt werden; auf dieser Grundlage ist sogar die Vermutung berechtigt, dass durch die Neigung der Nukleingrundsubstanz zur Melaninbildung diesen letzteren die Eigenschaft der dunklen Humusfärbung zukommt.

Die Zuverlässigkeit dieser Isolationen findet eine weitgehende Stütze durch verschiedene Arbeiten, die mit anderen Methoden, anderen Böden und sogar unter Zugrundelegung anderer Gesichtspunkte ausgeführt wurden. Sowohl Jodidi[1]) wie Leavitt[2]) fanden Protein oder proteinähnliche Körper, Leavitt ausserdem einen stärkeähnlichen Körper und einen kristallisierbaren Zucker, den er für eine Hexose anspricht. Besonderes Interesse müssen die Ergebnisse von Sullivan[3]) beim Studium der „Biochemischen Faktoren im Boden“ erwecken; denn es gelang ihm in lufttrockener, auf Raulinscher Mischung gezogener Erde Olein- und Palmitinsäure, Guanin, Adenin, Hypoxanthin, Histidin und vielleicht Thymin nachzuweisen.

Beobachtungen und Vermutungen, die in den letzten Jahren über die chemische und kolloide Natur der organischen Bodensubstanz gemacht wurden, können ungezwungen auf der Basis dieser Untersuchungen erklärt werden. So sagt Ramann:[4]) „Es finden sich unter den Humuskörpern komplex zusammengesetzte Verbindungen, z. B. Eiweissstoffe, die Schwefel- oder Phosphorsäure in chemischer Bindung enthalten, ferner Harze, Fette.“ Massgebend waren für ihn wahrscheinlich die vergleichenden Studien von Schmoeger,[5]) der Parallelen aufstellte zwischen Nukleinen und Humus betreffs der Unlöslichkeit in Säuren, Löslichkeit in Alkalien; zu erwähnen ist ferner das Freiwerden der Phosphorsäure aus beiden organischen Substanzen durch Erhitzen mit Wasserdampf. Die Petermannschen Dialyseversuche werden in ihren Resultaten verständlich, ebenso wie die Vermutung von Thaer, dass im Humuskolloid ein Kalziumsalz, ähnlich dem Gummi, vorliegt. Mochten auch die Überführungen des Kolloides im elektrischen Strome nicht das gewünschte Resultat zu erzielen, so konstatierte

[1]) Journ. Amerik. Chem. Soc. Bd. 34, S. 94—99.
[2]) Journ. Ind. Eng. Chem. Bd. 4, S. 601.
[3]) VIII. Internat. Kongress f. angewandte Chemie zu New-York 1912.
[4]) Bodenkunde, S. 78, 160.
[5]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1896, S. 386.

Thaer doch Umladungserscheinungen an der Kathode durch H'-Ionen und bei der Prüfung der Schutzwirkung auf Gold eine gewisse Analogie zu den Albumosen, sobald er erst Ammoniak und dann Gold zum Humussol zugab; hierbei fiel eine von Gold rotgefärbte Gallerte aus, ohne dass eine völlige Entfärbung des darüber stehenden Goldsols eintrat.[1]) Die Fähigkeit, reversibel oder irreversibel auszufallen, ist nichts Besonderes, da beide Eigenschaften den Eiweisskörpern eigen sind.

Beim Studium der Verflüssigung und Ansteifung technisch wichtiger Tone fand Rohland[2]) die Anomalie einer teilweisen Verflüssigung und Ansteifung durch OH'-Ionen, die er nur als Einfluss fettartiger Humussubstanzen zu deuten weiss.

2. Übertragung der chemischen Resultate auf die Kolloidchemie des Bodens.

Diese kurz angeführten Analogien, die sich durch manches Beispiel noch vervollständigen liessen, stellten den Versuch als keineswegs aussichtslos hin, die von Schreiner und Shorey gewonnenen Resultate zur Erklärung kolloider Vorgänge im Boden heranzuziehen. In erster Linie handelte es sich dabei wieder um die Deutungsmöglichkeit der wechselnden Eigenschaften des Humus in sauren, neutralen und alkalischen Böden. Der Einfachheit halber soll den folgenden Ausführungen ein Humuskolloidkomplex von der Zusammensetzung der von Schreiner und Shorey untersuchten Substanzen zugrunde liegen, ohne auf die chemische Zusammensetzung der humusbildenden Pflanzen und daraus folgende Modifikationen einzugehen. In der hier entwickelten Auffassung liegt also zweifellos eine grosse Einseitigkeit der Betrachtungsweise. Eine nähere Prüfung dieser Vorgänge wird erst möglich sein, wenn das Sol definiert ist. — Die Frage nach der chemischen Natur des Dispersionsmittels ist bald beantwortet. Von speziellen Fällen, die sich aus den mitgeteilten Analysen ergeben können, wird selbstverständlich abgesehen. Agrogeologisch wird für die säkular sich abspielenden Bodenprozesse einzig das Wasser in flüssiger Formart von Einfluss sein. Die praktisch neutrale Reaktion des Wassers vermag durch gelöste Basen in Alkalinität überzugehen, wie für Sodaböden erwiesen ist. Andererseits unter Zugrundelegung der in dieser Arbeit vertretenen Anschauung über saure Böden, welche durch die chemischen Untersuchungen weitgehend gestützt ist, ergibt sich, dass Azidität für Moorbildung die typische Reaktion ist. Diese Annahme lässt sich notgedrungen aus den jetzigen Kenntnissen über Kolloidchemie gleichfalls folgern. Ebensowenig wie die Salzbildung für gewisse organische Kolloide zu eliminieren ist, darf es einem Zweifel unterliegen, dass Hydrosole besonders bei hohem Dispersitätsgrade sauer reagieren können, d. h. H'-Ionen abgespalten haben; Gelatine ist ein bekanntes Beispiel dafür. Man ist nicht zu der Annahme berechtigt, zwischen den kolloiden Ionen und den Ionen molekulardisperser

[1]) Journal f. Landwirtschaft Bd. 60, S. 12 u. 14.

[2]) Die Tone, S. 87.

Substanzen prinzipielle Unterschiede anzunehmen.[1]) In Anlehnung an das Gesagte ist also eine saure, neutrale und alkalische Reaktion des wässerigen Dispersionsmittels möglich.

Hieran schliessen sich nun die Fragen: Welche Kolloide sind im Boden je nach der Reaktion? Mit welchen Eigenschaften kolloidchemischer Natur und mit welchen Einflüssen auf die zur Beantwortung stehenden kolloidchemisch-pedologischen Prozesse sind dieselben behaftet?

Unter den letzgenannten Vorgängen beschränken sich die Ausführungen auf die Reaktionen mit den anorganischen Bodenkolloiden, unter denen Suspensionen von der Art des Tones nicht mit einbegriffen sind. Theoretische und praktische Gründe waren hierbei bestimmend. Tonsuspensionen sind chemisch und kolloid-chemisch viel zu wenig untersucht, in ihren kolloiden Reaktionen unübersichtlich — sie zeigen sowohl Anklänge an Suspensoide wie Emulsoide —; dazu kommt die Ungewissheit, ob dieselben in allen Böden bei ihrer grossen absoluten Oberfläche wanderungstähig sind. Für die mit einer Kieselsäure- und Tonerde-Anreicherung verbundene Kaolinisierung muss die Durchschlämmung auf mechanischem Wege zurücktreten, wenn nicht gänzlich sistiert sein. Bedenken praktischer Natur liegen darin, die folgenden Ausführungen nicht unnötig zu komplizieren. Dieser Gesichtspunkt war auch dabei leitend, die Einflüsse der verschiedenen Reaktionen des Bodenmediums auf die anorganischen Kolloide und die gegenseitige Fällungsgrenze verschieden geladener Kolloide, so interessant dieselben auch sind, unberücksichtigt zu lassen. Die folgenden Ausführungen beabsichtigen also, die Vorgänge einfach, ja sogar primitiv darzustellen, freilich möglichst mit experimentellen Belegen. Von Bedeutung für die Agrogeologie sind die universell verbreiteten Kolloide Eisenoxyd, Tonerde mit positiver Ladung und die Kieselsäure, welche bei einer Konzentration des wässerigen Dispersionsmittels von 0,1—0,5 n Salzsäure ihre negative Ladung aufgibt und amphoter wird, um bei höheren Säuregraden gleichfalls zur Kathode zu wandern. Dieser letzte Fall ist für normale Bodenverhältnisse sicherlich bedeutungslos, da nach Ramann in der Natur Säuren mit einer Wirksamkeit von 0,1 n Salzsäure nicht vorhanden sind. Jene drei Kolloide entstehen als Hydrosole durch hydrolytische Spaltung und danach einsetzende Reaktionen chemischer Natur. Neben den Oxyden sind noch nachgewiesen kolloide Elemente, Sulfide, Karbonate, Arsenate, Antimonate, Phosphate, Sulfate und Chloride, die aber nur für den Mineralogen von Interesse sind, ganz abgesehen davon, dass die Untersuchungen dieser Verbindungen noch recht lückenhaft sind und seit Cornus Tode keine einheitliche Weiterbearbeitung erfahren haben.

aa) Bei saurer Reaktion.

Bei saurer Reaktion muss das Bild der kolloiden Natur des Humus eine einfache Gestaltung erfahren, zumal der Gehalt an Neutralsalzen

[1]) Handowski, Fortschritte in der Kolloidchemie der Eiweisskörper, S. 12.

minimal ist. Unter den chemischen Konstituenten der organischen Bodensubstanz wird eine Gruppe durch ihre kolloide Natur scharf hervortreten. Es sind die Eiweisskörper und ihre ersten noch kolloidgeformten Abbauprodukte. Ihre Zahl und demnach Konzentration kann relativ nicht hoch bemessen werden, da keineswegs alle Eiweissverbindungen in saurem Medium eine kolloide Lösung annehmen. Auf Grund ihrer Natur als amphotere Elektrolyte werden verschiedene der Eiweissole als vielsäurige schwache Basen oder vielbasische schwache Säuren fungieren. Hiermit ist freilich nicht identisch, dass die Lösung das Eiweiss ausschliesslich ionisiert enthält, sondern daneben existiert nicht dissoziiertes Dispersoid. Wird durch eine Säurekonzentration, die schon bei Vorhandensein minimaler Mengen H'-Ionen erreicht ist, der isoelektrische Punkt des Eiweisses überschritten, so erfolgt die kathodische Konvektion des Hydrosoles als Resultat einer chemischen Reaktion. Kolloides Eiweiss enthält auf Grund seiner Molekularstruktur Amido- und Carboxylgruppen; es ist also vergleichbar einer Mono-Aminosäure, mit der es das Gleichgewicht zwischen dem neutralen und ionisierten Komplex

$$R\langle^{NH_2}_{COOH} \rightleftharpoons R\langle^{NH_2}_{COO} + H'$$

gemeinsam hat. Bei Gegenwart von Säure findet die Reaktion statt:

$$R\langle^{NH_2}_{COOH} + H' + Cl' = R\langle^{NH_3Cl}_{COOH} = R\langle^{NH_3'}_{COOH} + Cl'.$$

Mit wenigen Worten ausgedrückt heisst das: Hand in Hand mit der Umladung durch Säure geht zu Beginn die Zurückdrängung der H'-Ionen-Dissoziation des Eiweisses selbst; dies wird durch den mittelsten Teil der Gleichung ausgedrückt, in welchem eine Zunahme der Zahl der Neutralteilchen erfolgt ist. Ist ein Säureüberschuss über den isoelektrischen Punkt vorhanden, so tritt eine fundamentale Wandlung in der chemischen Natur des Eiweisses ein unter Bildung neuer und zwar stark geladener, stabiler positiver Ionen mit dem schematischen Bau des letzten Teiles der Gleichung. In der Lösung von Säureeiweiss sind also mindestens zwei Typen von elektrisch-neutralem Eiweiss vorhanden: das ursprüngliche Eiweiss, welches mit dem elektrisch neutralen Aminosäurekomplex identisch ist, und ausserdem die elektrisch neutralen Eiweiss-Salzteilchen mit dem Eiweisskation. Die Annahme einer solchen Konvektionsmöglichkeit für Humusstoffe ist keineswegs neuartig. Experimentell ist sie nicht nur für Eiweiss bewiesen, sondern auch für Methylorange und anorganische Hydrosole. Beobachtungen verschiedener Art von Thaer[1]) bei Säuretitrationen, Koagulations- und Überführungsversuchen sprechen ausserordentlich für die positive Ladung; demgegenüber können die Beobachtungen von Aarnio und anderen nicht entgegengehalten werden, da hierbei in sehr hohen Verdünnungen gearbeitet

[1]) Der Einfluss von Kalk und Humus usw., S. 27/28.

wurde, in denen sich die Reaktionen leicht verschieben können, und ausserdem nur einige Proteine umladungsfähig sind.

Die Erklärung für die Auswaschungsvorgänge im Podsol geben Versuche von Billiter,[1]) der in der verschiedenen Ladung der Gelatine die Deutung für eine Reihe eigenartiger Erscheinungen findet. Das Hydrosol von Eisenoxyd wird durch geringe Mengen Gelatine nicht gefällt, sondern es treten in der sauren Lösung nur Schutzwirkungen infolge gleichsinniger Ladung auf. Das Bild ändert sich aber, sobald Eisenoxyd zu einem durch Ammoniak umgeladenen Gelatinesol gegeben wird. Es tritt eine gegenseitige Fällung ein.

Für das ebenfalls positiv geladene Aluminiumoxydkolloid müssen die Verhältnisse ähnlich liegen. Nur wird in diesem Falle ein Eiweissol seine schützenden Eigenschaften in geringerem Mafse entfalten können, da Tonerde auf Grund ihres ausgeprägten suspensoiden Charakters gegen Koagulationseinflüsse sehr empfindlich ist.

Das gegenseitige Verhalten von Kieselsäure und Schutzemulsoiden ist noch wenig untersucht,[2]) so dass man in diesem Falle auf Vermutungen angewiesen ist. Aus der Erscheinung, dass Torfmoorwässer mitunter viel Kieselsäure gelöst enthalten, kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit der Schluss gezogen werden, dass der Humus als Schutzkolloid wirkt. Dieser Fall braucht aber bei der Eigenart dieses anorganischen Hydrosols keineswegs vorzuliegen. Für Kolloide mit elektrischen Konvektionen existieren bekanntlich zwei Minima der Stabilität und ein Maximum. Das letztere liegt für Kieselsäure bei Neutralität bis schwache Acidität, da die Zahl der gering geladenen Phasenteile sehr gross ist. Mit zunehmender $H^{\cdot}$-Konzentration erreicht es aber sehr rasch den kritischen Punkt der grössten Empfindlichkeit gegen äussere Einflüsse.

Nach den vorliegenden Analysen und Beobachtungen scheinen beide Vorgänge, sowohl der der Kieselsäureauswaschung nach unten wie Anreicherung in der Oberkrume je nach der Konzentration und Stärke der Reaktion des Dispersionsmittels, unter einer sauren Bodendecke möglich zu sein. Die intensive Auswaschung von Eisenoxyd und die relativ geringere von Aluminiumoxyd werden ohne weiteres aus dem Experiment Billiters erklärlich. Die übliche Erscheinung in der Wanderung der Sesquioxyde, des Humus und zum Teil der Kieselsäure ist die Ausflockung als Ortstein unter einer Decke von Rohhumus oder Trockentorf feuchtkalter Waldgebiete im elektrolytreichen Untergrunde. Derselbe unterscheidet sich von den oberen Horizonten durch Zurücktreten der sauren Reaktion, wodurch eine Umladung der bis dahin reversiblen organischen Kolloide stattfindet. Damit steht im innigen Konnex der Eintritt gegenseitiger Flockung aller Kolloide, ein Vorgang, der durch die Anwesenheit von Ionen und Konzentrationsverschiebungen unterstützt wird. Werden

[1]) Müller, Allg. Chemie der Kolloide, S. 78/79.

[2]) W. O. Pauli und L. Fiecker, Biochem. Ztschr. Bd. 41, S. 461—512.

die Schwankungen im Wasserhaushalte des Bodens durch eine starke Humusschicht, z. B. Hochmoor, von dem Liegenden zurückgehalten, dann werden die anorganischen Sole von Eisenoxyd, zum Teil auch Tonerde unter dem Schutz der Humuskolloide neben Kieselsäure entfernt. Unter der organischen Decke entstehen Böden kaolinartiger Zusammensetzung, deren Grenzhorizont zum Hangenden eine relative Anreicherung an Kieselsäure erfährt.

bb) Bei neutraler bis schwach alkalischer Reaktion.

Die neutrale bis schwach alkalische Reaktion des Tschernosioms beruht neben der vorzüglichen bakteriellen und physikalischen Beschaffenheit auf dem hohen Gehalt an Alkali- und Erdalkali-Verbindungen. Sobald stickstoffreie organische Säuren als Abbauprodukte der Umsetzungen des Bodens entstehen, werden sie in erster Linie als Erdalkalisalze in unlöslicher Form gefällt, während es zur Bildung von Alkaliverbindungen im allgemeinen nicht kommen wird. Unter den Eiweisskörpern spielt sich analog den Vorgängen bei saurer Reaktion derselbe Vorgang der Unlöslichkeit und Löslichkeit ab. Sobald das Eiweiss den Solcharakter annehmen wird, muss es unter dem Einfluss des Neutralsalze enthaltenden Bodenwassers bei hoher Konzentration rasch ausflocken, und dabei sowohl Kationen wie die positiven, anorganischen Kolloide auf Grund seines negativen Ladungssinnes mit in den Gelzustand reissen. Tritt infolge von Konzentrationsverringerungen durch starke Feuchtigkeit der Fall ein, dass die organischen Sole längere Zeit stabil bleiben, sind sie imstande, salzartige Verbindungen von der Form

$$R\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases} + NaCl = R\begin{cases}NH_2HCl\\COONa\end{cases}$$

einzugehen. Die Gleichung ergibt sich aus der Tatsache, dass die im Protein enthaltenen Aminosäuren eine gleichzeitige adsorptive Bindung von Anionen und Kationen unter dem Einfluss elektrochemischer Beziehungen vornehmen können. In einem solchen Zustande fehlt dem organischen Kolloid die Fähigkeit der Schutzwirkung auf Sesquioxyde, die es demnach nicht wanderungsfähig zu machen vermag. Dies beruht in der fällenden Wirkung der Salze auf die Sole, die sich hierin bereits vor Erreichung des Schwellenwertes kundtut. Zwar können die Kolloide nebeneinander solange als Sole bestehen, als sie die Grenze gegenseitiger Neutralisation nicht erreichen, sie müssen sich aber doch besonders durch die Gegenwart von Erdalkalisalzen sofort in irreversiblen Flocken abscheiden, sobald eine Konzentrationsverschiebung im Sinne einer Instabilisation erfolgt. Die Möglichkeit hierzu ist durch die klimatischen Gegensätze im hohen Mafse gegeben.

cc) Bei alkalischer Reaktion.

Das Bild der kolloiden Vorgänge im Boden bekommt ein ganz anderes, dem Podsol ähnliches Aussehen, sobald der Gehalt an Neutral-

salzen vor der steigenden Basizität der Alkaliböden zurückweicht. Das Humuskolloid muss in diesem Zustande ganz besondere Formen annehmen. Die gebildeten organischen Säuren und sauren Harze werden sich sofort mit Alkali sättigen; seifenartige Verbindungen entstehen, die die Eigentümlichkeit aufweisen, in ihrem Dispersoidcharakter durch zwei Momente bestimmt zu sein. Die Seifen niedrig molekularer Fettsäuren sind dissoziierte Salze ohne irgend etwas Auffallendes. Die höheren Fettsäuren von der Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$ oder Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ an sind von ihnen weitgehend verschieden. Dies tut sich darin kund, unter bestimmten Umständen kolloid zu werden. Sie sind dann oberflächenaktiv, stark schützend und reversibel, alles Eigenschaften emulsoider Formart. Vorbedingung ist aber eine hohe Konzentration der Lösung, da sie andernfalls unter Annahme kristalloider Eigenschaften ihre Kolloidnatur aufgeben.

Die Eiweissverbindungen werden teilweise Solform annehmen, teilweise durch Alkali koagulieren. Analog den Vorgängen bei Säuregegenwart geben die gelösten Kolloide salzartige Verbindungen mit der Base, doch mit dem Unterschiede, dass sie selbst als Säurekomplex fungieren. Demnach muss die Reaktion in folgender Richtung verlaufen:

$$R\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix} + NaOH = R\begin{matrix}NH_3\,OH\\COONa\end{matrix} = R\begin{matrix}NH_2\\COONa\end{matrix} + H_2O.$$

Das Alkalieiweiss ist gleichermassen wie die Salze der stickstofffreien Säuren negativ geladen und mit einer hohen Schutzwirkung ausgerüstet. Es unterscheidet sich von den Seifen durch die Beibehaltung seiner kolloiden Eigenschaften ohne Rücksicht auf die Konzentration der Bodenlösung und von den positiven Proteinen bei Azidität durch die festere Bindung der Base, weil der Säurecharakter von Eiweiss stärker als der basische ausgeprägt ist. Eine gegenseitige Ausfällung von Fettsäuresalz und Eiweiss findet nicht statt, da beide ohne Aufgabe des kolloiden Zustandes nur einer wechselseitigen Adsorption von Ultramikronen unterliegen.

Sobald kolloide Sesquioxyde durch die Verwitterungsprozesse entstehen, werden dieselben Adsorptionsverbindungen von der Natur des geschützten Goldes mit den Emulsoiden eingehen. Wie weit hieran die Salze der Fettsäuren beteiligt sind, wird von der Konzentration abhängig sein, ist also ungewiss. Jedenfalls ist die Annahme berechtigt, dass die Seifen in die durch Verdunstung und Neutralsalze hervorgerufenen Fällungen eingreifen; sie werden dieselben im Verein mit den Eiweisskolloiden reversibel gestalten. Die Erhaltung der leichten Rückversetzung in das Hydrosol ist als die wichtigste Eigenschaft für den Auswaschungsprozess anzusehen; denn dadurch ist die Möglichkeit einer langsamen, in Etappen verlaufenden Entfernung der Sesquioxyde gegeben, die bei geringem Feuchtigkeitsgrade durch eine reversible Abscheidung als plastische Masse aussetzt und bei hinreichendem Wassergehalt fortgeführt wird. Sobald sich im Untergrunde die Alkalikonzentration zugunsten eines erhöhten Gehaltes an Neutralsalzen,

vor allem Gips und kohlensaurem Kalk, verschiebt, fallen die Humuskolloide durch die hochwertigen Kationen aus. Die Folge davon ist, dass in diesen Flockungsvorgang die Sesquioxyde mit eingezogen werden. Durch Verstopfung der Erdporen und Verdichtung der Kapillaren entsteht eine undurchlässige Schicht, die die Filtration und Berührung der nachfolgenden Hydrosole mit den Neutralsalzen verhindert. In dem kalkfreien Material werden die Kolloide mechanisch unmittelbar über dem kalkhaltigen angehäuft und konzentriert, ohne den quellungsfähigen Zustand zu verlieren. Die Kieselsäure steht ebenso wie in saurer Reaktion abseits von diesen Erscheinungen. Bei der verhältnismässig hohen Basizität ist derselben ein Minimum der Stabilität eigen, dass die Veranlassung zu einer Koagulation am Orte der Solbildung gibt.

Dieser Gruppe alkalisch reagierender Böden steht wahrscheinlich ein Ton nahe, den Ramann[1]) folgendermassen beschreibt: „Ein extremer Fall der Schutzwirkung liegt in einem bis 70 % kohlensauren Kalk enthaltenhaltenden Mergel vor, der als Modellierton benutzt wird.“

Wie bereits an anderer Stelle erwähnt wurde, ging das Bestreben dieser Ausführungen über die wechselnden Funktionen der Humuskolloide dahin, die Vorgänge möglichst einfach darzulegen. Dass aber die Reaktion in der Natur nicht nur allgemein, sondern auch in den diskutierten Fällen viel verwickelter sind, ist von Anfang an klar. Solche Überlegung gilt schon für die Umladungserscheinungen, an denen nicht nur Proteine beteiligt zu sein brauchen. Da es eine weit verbreitete Erscheinung ist, dass Kolloide durch Säuren positiv, durch Alkalien negativ geladen werden, können andere zur Zeit aus dem Humus noch nicht isolierte Sole, wie Farbstoffe, von Einfluss sein. Coehn[2]) machte die interessante Beobachtung, dass kristalloide Nicht-Elektrolyte, z. B. Zuckerlösung bei schwacher Alkalinität zur Anode, bei Gegenwart geringer Säuremengen zur Kathode wandern. Die Zahl ähnlicher Erscheinungen ist so ausgedehnt, dass gar keine Notwendigkeit vorliegt, unter allen Umständen an den Analysen von Schreiner und Shorey festzuhalten. Wenn trotzdem die Resultate der beiden Forscher zugrunde gelegt wurden, so geschah es, um sich auf exakte Mitteilungen zu stützen, ausserdem, um die Bedeutung chemischer Vorgänge an einem gründlich studierten Kolloid darlegen zu können.

Stets ist zu beachten, dass die elektrischen Konvektionen nur gewissen Eiweisskörpern, wie Albumin, Glutin, zukommen. Auch zeigt die Löslichkeit der kompliziert zusammengesetzten sickstoffhaltigen Körper grosse Differenzen, je nach der Reaktion des Dispersionsmittels; so lösen sich Globulin, Kasein, Nukleoproteide, Albuminoide und Glykoproteide nicht in Säure, wohl aber zum Teil in Neutralsalz, zum Teil in Alkali. Neben den in der amphoteren Natur begründeten Umsetzungen vermögen noch andere Reaktionen zu verlaufen, über die nur mit Mühe ein Überblick zu

[1]) Ramann, Bodenkunde, S. 44.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. 15, S. 652—654.

gewinnen ist, zumal es sich um wenig untersuchte Beobachtungen handelt. Hier sind die Ergebnisse der Forschungen von Wo. Pauli und seinen Schülern zu nennen beim Studium der Kombinationen Säure- resp. Alkali-Eiweiss und Neutralsalz, der Löslichkeitsbeeinflussung verschiedener Salze durch Proteine, der Koagulationsphänomene durch Suspensoide und Elektrolyte und der antagonistischen Ionenwirkung.

dd) Bei Alkaliverflüssigung der Tone.

Die Pektisation durch elektrische Neutralisation wurde, soweit es unbedingt nötig war, bereits bei den Verwitterungsvorgängen in Rücksicht gezogen. Auf ein spezielles Kapitel der Koagulation muss hier noch eingegangen werden, da dasselbe eine Hauptstütze für die Deutung der Humusreaktion abgab und für die Inangriffnahme dieser Arbeit mitbestimmend war. Es handelt sich um die Beantwortung der Vorgänge der Alkaliverflüssigung von Tonen, deren Plastizitätsgrad durch Zusatz von OH'-Ionen, statt eine Abnahme zu erfahren, erhöht wird. Nach Rohland[1]) ist diese Flockung vorübergehend, sobald ein weiterer Zusatz von OH'-Ionen erfolgt. Diese zur Herstellung von Glasschmelzhäfen nach den Patenten von Dr. E. Weber-Schwepnitz bedeutsame Entdeckung wurde zuerst von M. Böttcher[2]) und einige Zeit darauf von Spangenberg[3]) wissenschaftlich bearbeitet.

Die sowohl von Böttcher wie von Spangencerg gegebenen Erklärungen berücksichtigen gewisse kolloid-chemische Erscheinungen nicht, deren Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen ist. Es sind wiederum die elektrischen Konvektionen, die eine Vertiefung der Kenntnisse über die Tonverflüssigung erhoffen lassen. Als bereits die Experimente für diese Arbeit im Gange waren, erschien die Untersuchung von J. K. Neubert[4]) „Über die Tonverflüssigung durch Alkali“, die sich ebenfalls mit dieser Frage beschäftigt. Da Neubert hierin einen Standpunkt einnimmt, der mit dem des Verfassers teils übereinstimmt, teils von demselben abweicht, mag seine Anschauung kurz dargelegt werden. Er unterscheidet zwei Möglichkeiten:[5])

Einmal geht er von dem Gedanken aus, dass der Ton bei geringer Alkalikonzentration negativ, bei höherer positiv geladen ist; dann wird der Zustand der Ansteifung der elektrischen Neutralität entsprechen. Der Versuch einer experimentellen Bestätigung misslang bei der Bestimmung des kataphoretischen Wanderungssinnes, da sich die Tonbreie unbeeinflusst durch die Alkalikonzentration sämtlich als negativ erwiesen. Seine zweite Annahme läuft darauf hinaus, dass der durch Alkali anfänglich angesteifte Brei infolge überwiegender Adsorption von Na'-Ionen positiv geladen und

[1]) Die Tone, S. 85, 87 u. 105.
[2]) Über die Verflüssigung des Tones durch Alkali. Diss. 1908.
[3]) Zur Erkenntnis des Tongiessens. Diss. 1910.
[4]) Kolloid-chemische Beihefte Bd. 4, Heft 8—9.
[5]) Ebenda S. 335—337.

die Rückverflüssigung als eine Wiedererteilung der negativen Ladung durch allmähliche Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts aufzufassen ist. Nach dieser Anschauung muss die Periode der Plastizitätserhöhung an eine bestimmte Alkalikonzentration geknüpft sein, wofür aber kein Beweis zu erlangen war. Da die Hypothese einer Konvektion demnach keine Deutung abgeben konnte, stellte er Versuche mit Zusatz eines künstlichen Humus-Kolloides zu einem an organischer Substanz armen Ton an. Unter Berücksichtigung der von FICKENDEY beobachteten Schutzwirkung des Humus gelangt er zu der Erklärung, dass sich die Tonteilchen durch Adsorption der OH′-Ionen des Alkali zuerst aufladen und durch Quellung eine Ansteifung eintritt. Die Rückverflüssigung andererseits muss als Produkt der Quellbarkeit des Tones und der langsamen Peptisation der Humussubstanz zu Alkalihumat betrachtet werden. Mit der Dispersion der organischen Kolloide ist eine Aufspaltung der Tonteilchen verknüpft, die durch die steigende Schutzwirkung des mehr und mehr gelösten Alkalihumates stabilisiert werden. Die endgültige Verfestigung kommt alsdann derart zustande, dass die im Überschuss vorhandenen OH′-Ionen die Emulsoide von der adsorbierenden Oberfläche verdrängen, wodurch der Ton koaguliert.

Ohne an der Auffassung von NEUBERT Kritik üben oder dieselben widerlegen zu wollen, so ist es sicherlich von Interesse, den Vorgang der transitorischen Fällung mit Hilfe der hier vertretenen Anschauung über die Konvektion des Humussoles zu erklären.

Die Tone sind vor der Alkaliverflüssigung deutlich sauer, wodurch der organische Bestandteil wahrscheinlich positiv geladen ist. Durch den Alkalizusatz koaguliert das Anion den Humus, und die Tonteilchen steifen sich durch Aufladung und Quellung an, wie NEUBERT ebenfalls meint. Die Rückverflüssigung ist hauptsächlich in der Natur des Humus begründet, der durch die Reaktionsänderung zu Neutral und Schwach Alkalisch seinen Wanderungssinn umzukehren sucht. Mit der Umladung des Emulsoides erfolgt eine Peptisation der organischen Gele und eine Überführung des Tones in die flüssige Form. Schliesslich führt der sehr hohe Laugenüberschuss zu einer Löslichkeitsüberschreitung des Neutralhumus und zur endgültigen Fällung. Es ist derselbe Vorgang, wie ihn WO. PAULI[1]) für Eiweiss schildert. Der Unterschied von der NEUBERTschen Auffassung liegt also hauptsächlich darin, dass den Funktionen des Humus ein noch grösserer Anteil an der Rückverflüssigung zugeschrieben wird.

IV. Experimentelle Untersuchungen.

Die Aufgabe der experimentellen Untersuchungen wird nach den gemachten Darlegungen, darin bestehen:

[1]) E. ABDERHALDEN, Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschung, Bd. 4. — WO. PAULI: „Die kolloiden Zustandsänderungen der Eiweisskörper“, S. 249.

1. eine Methode für die Säurebestimmung zu finden,
2. den Wanderungssinn der Humuskolloide im elektrischen Potentialgefälle und
3. die Schutzwirkung auf andere Kolloide zu studieren.

a) Beschreibung der zu untersuchenden Bodenarten.

Folgende Bodenmateriale wurden benutzt:

1. Als Vertreter saurer Humusböden

   2 unkultivierte Hochmoorböden von Triangel.

   Diese Wahl wurde getroffen, weil Baumann und Gully gleichfalls mit diesen Böden experimentierten;

   je 1 unkultivierter Flachmoorboden von Calbe a. d. M. und von Genthin.

   Beide müssen den Übergang von saurer zu neutraler Bildung darstellen.

   Ausschliesslich für Säurebestimmungen fanden 4 nordwestdeutsche Hochmoorböden aus der Bremer Gegend Verwendung, um anschliessend an die Untersuchungen von Tacke-Süchting „Über Humussäuren“ Aciditätsgrade zu bestimmen.

2. Als Vertreter neutraler Böden:

   Deutsche kultivierte Schwarzerde aus Biere (Magdeburger Börde).

   Zwei Jahre alter Düngerkompost.

   Derselbe wurde benutzt, um mit einem Material zu arbeiten, das dem von Thaer benutzten Kompost als ein gärtnerisches Kunstprodukt bis zu einem gewissen Grade ähnlich sein wird.

Alle Böden wurden kühl in naturfeuchtem Zustande in glasierten Tontöpfen aufbewahrt. Die Verarbeitung erfolgte gleichfalls naturfeucht, möglichst bald nach Ankunft.

Die Untersuchungen mussten insofern eine Beschränkung erfahren, als es nicht möglich war, Alkaliböden in feuchtem Zustande geliefert zu bekommen.

Anfangs bestand ferner die Absicht, Humusvorkommen besonderer Art zu untersuchen, die zum Teil schon erwähnt wurden:

Münchener Modellierton mit stark schützendem Humus (Ramann, Bodenkunde S. 44).

2 Tone mit Humus fettartiger Natur (Rohland, Die Tone, S. 87).

Ton mit der Eigenschaft der Rückverflüssigung (Rohland, Die Tone, S. 85).

Krutjord (= Schwarzpulvererde) (A. Vesterbebg, Verh. der II. Intern. Agrogeol. Konf. S. 214—216).

Humoser Wiesenton aus Oroszlamos, Komitat Torontál (Ungarn).

Diese zuletzt genannten Bodenarten waren leider entweder nicht mehr erhältlich, oder sie erwiesen sich für die Zwecke dieser Arbeit als

unbrauchbar, da eine Isolation der Humuskolloide wegen zu geringer Wasserlöslichkeit nicht gelang.

Von einer Untersuchung der Humuspräparate Kasseler Braun und freie Humussäure von E. Merck-Darmstadt wurde selbstverständlich abgesehen, da sie mit den Humusformen der Natur nicht identisch sind.

Bei der Beschaffung der Böden wurde die freundliche Hilfe der Herren Ökonomierat Vibrans, Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Tacke, Prof. Dr. Ramann, Prof. Dr. Rohland, Prof. Dr. Vesterberg, Regierungsrat Mierau, Dr. Weber, Dr. Schwarz, Landwirt Lücke, Wiesenbaumeister Berg und Drafehn, Gärtner Dahl, der Firmen „Norddeutsche Torfverwertungsgesellschaft in Triangel“ bei Gifhorn, „Vereinigte Wildstein-Neudorfer Tonwerke, G. m. b. H.“, Eger, zuteil.

Der Verfasser möchte nicht versäumen, ihnen allen für die liebenswürdige Unterstützung mit Rat und Tat verbindlichsten Dank auszusprechen.

Eine umfassende physikalische und chemische Analyse des Materials nach den üblichen Methoden wurde nicht vorgenommen, da eine Erörterung dieser Frage nicht unbedingt zum Thema gehörte. Eine Beschreibung der Böden soll sich demnach nur auf das zur Charakterisierung Allernotwendigste beschränken, wie sich dasselbe aus eigenen Beobachtungen, den geologischen Landeskarten und brieflichen Mitteilungen ergibt. Die Tabelle umfasst die wichtigsten Bodenmerkmale:

(Siehe die Tabelle S. 32.)

Die Hochmoore in Tabelle 1 gehören zum Typus nordwestdeutscher Hochmoore, wie sie beschrieben sind von Saalfeld (Landw. Jahrb. Bd. XII S. 17—82), Tacke (Mitt. d. Ver. z. Förd. d. Moork. Bd. 22 S. 135—145), Ritter (Zentralbl. f. Bakt. Bd. 34 S. 577—666), Weber (Mitt. d. Ver. z. Förd. d. Moork. im D. R. Bd. 22 S. 117—131; Bd. 25 S. 307—321), Minssen (Landw. Jahrb. Bd. 44 Heft 1, 2 S. 269—330) und Potonié (Abhandlungen der Kgl. Preuss. Geol. Landesanstalt N. F. Heft 55). Eine geographische Beschreibung der Flachmoore findet sich in den geologisch-agronomischen Karten der Kgl. Preuss. Geologischen Landesanstalt (Blatt Calbe a. d. M. 43, 19 und Karow 43, 42).

b) Die Säurebestimmung im Boden.

Im Brennpunkt der experimentellen Untersuchungen steht als erste Hauptfrage die physikalisch-chemische Natur des sauren Humus.

Sobald hierauf eine Antwort gefunden ist, kann die Kolloidchemie der organischen Bodenkolloide eine nähere Behandlung erfahren, weil dieselbe in der vom Verfasser dargelegten Form mit dem Säurecharakter des Dispersionsmittels steht und fällt.

Wenn es auch das unleugbare Verdienst von Baumann-Gully ist, die Behandlung der physiko-chemischen Natur der Humussäure aufgenommen

Tabelle Nr. 1.

Nr.	Bodenart	Ort der Bodenentnahme	Physikalische Zusammensetzung nach makroskopischer Beobachtung	Tiefe der Bodenentnahme m	Farbe des Bodens	Zersetzungsgrad des Bodens	Untergrund	Maximale Mächtigkeit der Bodenformation m
I	Hochmoor	Triangel bei Gifhorn	Jüngerer Sphagnumtorf mit Eriophorum	0,2—1,5	braun	mittelmässig	Diluvialsand	7.5
II	Hochmoor	Triangel bei Gifhorn	Älterer Sphagnumtorf mit Eriophorum u. Holzstücken	1,5—2,8	schwarzbraun	stark; Pflanzenreste noch erkennbar	„	7,5
III	Hochmoor	Teufelsmoor; Wörpedorf bei Bremen	Jüngerer Sphagnumtorf	0,3	gelbbraun	gering	„	7,3
IV	Hochmoor	Teufelsmoor; Wörpedorf bei Bremen	Älterer Sphagnumtorf	1,5	dunkelbraun	mittelmässig	„	7,3
V	Hochmoor	Versuchswirtschaft im Königsmoor bei Tostedt	Jüngerer Sphagnumtorf	unbekannt	gelbbraun	gering	„	—
VI	Hochmoor	Versuchswirtschaft im Königsmoor bei Tostedt	Älterer Sphagnumtorf	unbekannt	dunkelbraun	mittelmässig	„	—
VII	Flachmoor	Grosse Wiese bei Calbe a. d. M.	Torfmoor; fast frei von anorgan. Beimischungen	0,3—0,5	schwarzbraun	stark; Pflanzenreste noch erkennbar	„	1,0
VIII	Flachmoor	Fienerode bei Genthin	Torfmoor; fast frei von anorgan. Beimischungen	0,2—0,8	schwarzbraun	stark; Pflanzenreste noch erkennbar	„	0,9
IX	Schwarzerde	Biere in der Provinz Sachsen	Lössschwarzerde	0,2—0,5	grauschwarz	sehr stark; nichts erkennbar	„	1,5
X	Kompost	Garten des landw. Institutes der Univ. Halle	2 Jahre alter Düngerkompost	—	grauschwarz	sehr stark; nichts erkennbar	—	—

zu haben, herrscht doch darin eine weitgehende Übereinstimmung, dass eine eindeutige Lösung der Frage nicht erfolgt ist. Als Konsequenz aus diesem teilweise negativen Resultat erwuchs die Überzeugung, dass die üblichen chemischen Aziditätsbestimmungen qualitativer und quantitativer Natur jedenfalls so lange keine Anwendung finden dürfen, als nicht definitiv der Säurenachweis mit Hilfe anderer einwandfreier Methoden erbracht ist.

Schwerwiegende Bedenken mussten sich demnach gegen die vielgebräuchlichen Titrationsverfahren richten, bei denen Adsorptionserscheinungen zu Irrtümern Anlass geben konnten. Denn es ist eine verbreitete Tatsache, dass negativ geladene Kolloide aus Lackmus das Kation adsorbieren, ebenso wie positive Kolloide, z. B. die Tonerde, die Fähigkeit besitzen, roten Lackmus blau zu färben. Ein äusserst lehrreiches Beispiel in diesem Sinne gibt die frühere Erklärung der Säureeiweiss-Neutralsalz-Reaktion durch Wo. Pauli. Mittels Indikatoren wurde eine $H^{\cdot}$-Ionenvermehrung gefunden, die sich aber als falsch erwies, sobald die in dieser Arbeit gleichfalls benutzte Säurebestimmung herangezogen wurde.[1])

1. Untersuchungen von Tacke-Süchting, Baumann-Gully, Sven Odén und Ehrenberg-Bahr.

Eine Ausschaltung kolloid-chemischer Vorgänge bezweckten Tacke-Süchting durch zwei Methoden des direkten Wasserstoff-Nachweises. Das Experiment der Wasserstoffentwicklung aus Eisen und Moostorf gelang bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmassregeln. Unter der Voraussetzung eines Adsorptionsvorganges müssten nach ihrer Ansicht andere Kolloide diese Reaktion auch geben, was aber nicht der Fall ist. Sie kommen zu dem Resultat, dass es doch gelingen müsste, „aus Gelatine z. B. durch Zugabe einer Spur von Säure, durch diesen wechselseitigen Prozess der Adsorption der Base durch die Gelatine unter Freimachung der Säure, so dass Gelegenheit zur Bildung neuen Salzes wieder gegeben ist, eine wenn auch nur messbare Wasserstoffbildung zu erzielen".[2]) Neben der Möglichkeit katalytischer Wirkungen von seiten anorganischer Säuren im Moostorf ist bei einem Vergleich mit Gelatine sicherlich nur unter besonderen Kautelen ein eindeutiges Ergebnis zu erwarten, da dieselbe in saurem Dispersionsmittel einer kathodischen Konvektion unterliegt.

Eine zweifellos grössere Beweiskraft ist deshalb jenen chemischen Verfahren zuzusprechen, die zur Messung der hydrolytischen Dissoziation ausgearbeitet sind. Als bekannteste gehören hierher die Esterkatalyse und Rohrzuckerinversion durch Säuren. Die erste Methode, welche auf der Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit der Katalyse und

[1]) E. Abderhalden, Fortschritte der naturwissensch. Forschung, Bd. 4. Wo. Pauli, Die kolloiden Zustandsänderungen der Eiweisskörper, S. 252. K. Mannabe und J. Matula in Biochem. Ztschr. Bd. 52, S. 369—408.

[2]) Landw. Jahrb. Bd. 41, S. 750—751; ebenda Bd. 45, S. 195—265 (Tacke, Densch, Arnd).

H'-Ionenkonzentration basiert, ist noch nicht benutzt worden, wohl aber die Zuckerinversion durch TACKE-SÜCHTING. Ihre Ergebnisse sind (S. 745):

Substanz	Dauer der Erhitzung	Invertierung in Prozenten der HCl-Invertierung
3 g trockener Moostorf	5 Stunden	84
3 „ „ „	10 „	96
1 mg Schwefelsäure	5 „	74

Wie Verfasser selbst zugestehen, ist ein einwandfreier Nachweis der Säurenatur nicht erfolgt, da 3 g Moostorf nicht 1 mg Schwefelsäure — also 100 g 30 mg — entsprechen können. Bei dem komplizierten Aufbau des Humus ist es natürlich zurzeit noch unentschieden, worin die Fehlerquelle beruht, ob eine partielle Inversion durch Enzyme vorliegt oder Hydrolyse durch die Erhitzung eingetreten ist. Neuerdings führte GULLY[1]) gegen diese Bestimmungsart an, dass die Exaktheit der Inversion sehr zu wünschen übrig lässt, da bereits durch langandauerndes Kochen störende Einflüsse auftreten. Sicherlich scheint die Methode daneben zu unempfindlich zu sein. Dieser Schwierigkeit kann vielleicht durch die Diazoessigsäureäthylester-Katalyse begegnet werden, auf die von BREDIG und FRÄNKEL[2]) die empfindlichste chemische Methode zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der H'-Ionen gegründet ist.

Nach dem vorliegenden Material darf den genannten Verfahren im allgemeinen keine grosse Beweiskraft zugesprochen werden. Als einziger und sicherlich einwandfreiester Ausweg blieb eine Untersuchung mit elektrochemischem Hilfsmittel übrig. Sowohl BAUMANN-GULLY wie TACKE-SÜCHTING haben Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt. Wie bekannt, kamen die Münchener Forscher auch nach diesen Beobachtungen zur Verneinung der Säurenatur, eine Ansicht, die freilich nach den vergleichenden Untersuchungen von TACKE-SÜCHTING als anfechtbar angesehen werden muss. Überhaupt ist die Zweckmässigkeit der Leitfähigkeitsmessungen in dieser Anordnung zur Lösung des Rätsels durch die Gegenwart von Nichtleitern äusserst zweifelhaft. „Wenn man nämlich — nach ARRHENIUS[3]) — eine Salzlösung auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht und immer wachsende Mengen eines Nichtleiters unter der Bedingung zusetzt, dass das Volumen der Lösung durch Entziehung von Wasser konstant erhalten bleibt, so bemerkt man, dass die Leitfähigkeit allmählich — durch Querschnittsverringerung des ganzen Leiters — abnimmt; anfangs ziemlich proportional der zugesetzten Menge, später recht unregelmässig.“ Eine solche Fähigkeit der Querschnittsverminderung kommt den Kolloiden zweifellos zu;

[1]) Mitt. d. Kgl. Bayr. Moork.-Anst. Heft 5.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 1905, Bd. 2, S. 525.
[3]) Zeitschr. f. physikalische Chemie Bd. 9, S. 487.

ferner kann die Leitfähigkeit durch hohe Viskosität der Lösung erniedrigt werden.[1])

Einen indirekten Weg schlug Sven Odén[2]) zum Säurenachweis ein, indem er durch Leitfähigkeitsmessungen eine Salzbildung von Ammoniak mit Humussubstanz und die Neutralisation der Humussäure durch Alkali feststellte. Er arbeitete aber nicht mit einem natürlichen Humuskolloid, sondern einem auf chemischem Wege aus Sphagnumtorf hergestellten Produkt. Es kann hier leider nicht der Ort sein, auf die zweifellos interessanten Resultate einzugehen, da es dem Wesen der Arbeit des Verfassers widerspricht, Experimente mit chemischen Humuspräparaten eingehend zu diskutieren. Die Ergebnisse Sven Odéns wurden von Ehrenberg und Bahr[3]) bestätigt und durch Messung der Dissoziationsisotherme der ammoniakhaltigen Humussubstanz und durch Bestimmung des Adsorptionsvermögens der Humussäure für Ammoniak und Schwefeldioxyd erweitert.

2. Bestimmung der Azidität mit Hilfe von Konzentrationsketten.

Aus den bisherigen Aziditätsbestimmungen war es keine schwere Aufgabe, die richtige Konsequenz zu ziehen. Die Wahl musste auf eine möglichst empfindliche, aber nicht chemische Methode fallen, bei der kolloidchemische Reaktionen das Versuchsbild unter keinen Umständen zu stören vermögen. Die Verwendung von Konzentrationsketten schien das zuverlässigste Mittel zur Berechnung der H'-Ionenkonzentration zu sein, deren elektromotorische Wirksamkeit zur Untersuchung des natürlichen Bodenmaterials noch keine Verwendung gefunden hat. Das Verfahren verdient deshalb besondere Beachtung, weil es nicht nur qualitative, sondern einwandfrei quantitative Bestimmungen mit grösster Genauigkeit zulässt, ohne dass das Prüfungsmaterial bei entsprechender Anordnung chemische oder physikalische Prozesse, wie Kochen, über sich ergehen lassen muss.

Wird ein mit Wasserstoff gesättigter, platinierter Platinstreifen mit dem feuchten Boden in Berührung gebracht, so entsteht eine Wasserstoffelektrode, deren Potential, wie Versuche zeigten, genau definiert ist. Das Potential einer Wasserstoffelektrode ist durch die Formel gegeben:

$$\pi_0 - \pi_1 = \frac{R \,.\, T}{F} \cdot \ln (H').$$

Hierin ist:

π_1 das zu messende Potential der Lösung mit der Wasserstoffionenkonzentration (H'),

π_0 das Potential der Normalwasserstoffelektrode,

R die Gaskonstante = 8,3167 Watt-Sek.,

---

[1]) Handowski, Fortschritte in der Chemie der Eiweisskörper, S. 21, 22. — Dumanski, Zeitschr. f. physikalische Chemie Bd. 40, S. 553.

[2]) Ark. f. K. M. o. G. Bd. 4, Nr. 24 und 26.

[3]) Journal für Landwirtschaft Bd. 61, S. 427—485.

T die absolute Temperatur,

F die Faradaysche Konstante = 96540 Coulomb.

Durch Einführung dieser Werte und Umrechnung der natürlichen Logarithmen in Briggssche erhält man für Zimmertemperatur

$$\pi_0 - \pi_1 = 0{,}0577 \,.\, \log\ (H').$$

In der Kombination mit einer Dezinormal-Kalomelelektrode, die zu den Messungen als Bezugselektrode verwandt wurde, ist, wenn das Potential der Dezinormal-Kalomelelektrode = 0,377 gesetzt wird, die Gleichung:

$$0{,}337 - \pi_1 = 0{,}0577 \,.\, \log\ (H').$$

Die Messungen wurden nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode mit einem Kompensationsapparat nach Wilsmore und einem Spiegelgalvanometer ausgeführt.

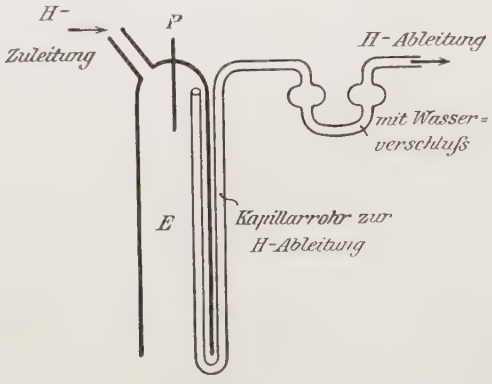

Fig. 1.

Wurde in der obigen Kette eine Spannung von — 0,558 Volt beobachtet, so ist

$$0{,}558 - 0{,}337 = -\,0{,}0577\ \log\ (H'),$$

$$H' = 0{,}0_3148 \text{ Grammäquivalent im Liter.}$$

Die Wasserstoffentwicklung geschah elektrolytisch durch Zersetzung von Kalilauge an Nickelelektroden. Der Wasserstoff wurde vor Eintritt in die Elektrode durch eine Wasser-, zwei Natriumhydrosulfit- und eine zweite Wasserwaschflasche geleitet.

Folgende Anordnung des Wasserstoffelektrodengefässes (s. Fig. 1) bewährte sich:

P = starker Platindraht mit 20 mm Länge im Elektrodengefäss, der nach 2 – 3 Versuchen frisch zu platinieren ist;

E = Wasserstoffelektrodengefäss, 95 mm hoch und 20 mm lichte Weite.

Die Verwendung von starkwandigem Glase ist unbedingt anzuraten. Die beträchtliche Höhe des Gefässes wurde benutzt, um etwaigen

Störungen durch Diffusion des Zwischenelektrolyten aus dem Wege zu gehen.

Das Gefäss wurde wie folgt beschickt: Der im Porzellanmörser zerriebene und dabei von gröberen Steinen befreite Boden wird nötigenfalls bei geringem Feuchtigkeitsgrade mit so viel destilliertem Wasser versetzt, dass eine innige Benetzung mit der Wasserstoffelektrode möglich ist. Bei naturfeuchten Hochmoorböden ist ein Wasserzusatz unnötig. Das zur Wasserstoffableitung dienende Kapillarrohr wird bis in die Höhe des unteren Endes des Platindrahtes eingeführt, worauf der fest zusammengepresste Boden möglichst ohne Luftblasen ebenso hoch in das Gefäss eingedrückt und von unten zur Dichtung und Vermeidung des Austrocknens mit einer grösseren Bodenmenge abgeschlossen wird. Nun wird einige Zeit lang Wasserstoff zur Sättigung durchgeleitet, darauf das Kapillarrohr und der Boden weiter hinaufgeschoben, so dass einige Millimeter der Elektrode mit dem Boden in Berührung stehen. Nach jedesmaliger Messung wird die Wasserstoffelektrode aus dem Zwischenelektrolyten entfernt und wiederum mit Boden abgedichtet.

Bei den deutlich sauer reagierenden Böden unterschieden sich die anfänglichen Beobachtungen nur wenig von dem endgültigen Wert. Die Konstanz wurde nach 7—8 Stunden bei allen Böden zuverlässig erreicht, mit Ausnahme der zu wenig $H^{\cdot}$-Ionen enthaltenden Böden, wie folgendes Beispiel zeigt:

Tabelle Nr. 2.

	1. Probe Volt	2. Probe Volt
Zu Beginn	0,507	0,500
Nach 1/4 Stunde	0,509	0,502
„ 1/2 „	0,510	0,503
„ 1 „	0,509	0,505
„ 2 Stunden	0,509	0,506
„ 4 „	0,510	0,508
„ 6 „	0,511	0,5095
„ 8 „	0,5115	0,5105
„ 20 „	0,5115	0,511

Die Methode gestattet noch, $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen von 10^{-6} nachzuweisen. Die Beobachtungen lehrten, dass auch bei den Bodenmessungen ungefähr von dieser Konzentration an Schwankungen, die 1 Millivolt übersteigen, nicht zu vermeiden sind. Der Übelstand der langen Beobachtungsdauer wird nicht leicht zu beseitigen sein, da sich die Verwendung der Schaukelmethode des H-Elektrodengefässes nach K. A. Hasselbalch[1]) oder deren Verbesserung von Wo. Pauli[2]) nicht in Anwendung bringen lässt.

[1]) Biochem. Ztschr. Bd. 30, S. 317—332.

[2]) Ebenda Bd. 52, S. 371.

Ein Bedenken lässt sich vielleicht gegen die Methode erheben; es scheint die Gefahr vorhanden, dass durch Diffusion des KCl-Zwischenelektrolyten in den Boden H'-Ionen durch selektiv adsorbierende Humuskolloide frei werden könnten, die dann trotz der grossen Höhe des Gefässes und nur kurzem Kontakt mit der KCl-Lösung zu der H-Elektrode in Berührung treten, da nach BAUMANN-GULLY der Moostorf in dieser Richtung äusserst aktiv sein soll. Das ist bekanntermassen eine Beobachtung, die VAN BEMMELEN viel früher für die Kolloide des Ackerbodens gemacht hat. Die mitgeteilte Tabelle zeigte schon das Gegenteil; trotz alledem wurden verschiedene Versuche mit 8—12 Stunden dauernder Berührung zwischen KCl und Boden angesetzt, die diese Befürchtung als nichtig erscheinen liessen, da Sprünge zu höheren Säuregraden, d. h. Abfall des Potentials, nicht eintraten und Schwankungen von > 1 Millivolt nicht zu verzeichnen waren.

Die Daten der Tabelle stellen Mittelwerte von Doppelbestimmungen dar:

Tabelle Nr. 3.

Bodenart	Beobachtete Volt	Konzentration der H'-Ionen in Gramm-äquivalenten pro Liter Boden	Trockensubstanz bei 105° getrocknet %	Spezifisches Gewicht[1])	1000 g Boden mit angegebener Trockensubstanz enthalten H'-Ionen in Gramm-äquivalenten	Qualitative Reaktion mit Lackmus
Jüngeres Sphagnum von Triangel . . .	0,511	$0,0_3965$	11,72	1,019	$0,0_3947$	sauer
Älteres Sphagnum von Triangel	0,558	$0,0_3148$	12,23	1,020	$0,0_3145$	sauer
Jüngeres Sphagnum vom Teufelsmoor .	0,519	$0,0_3701$	12,33	1,014	$0,0_3692$	sauer
Älteres Sphagnum vom Teufelsmoor . . .	0,555	$0,0_3167$	9,88	1,022	$0,0_3163$	sauer
Jüngeres Sphagnum vom Königsmoor. .	0,505	$0,0_2123$	12,55	0,985	$0,0_2125$	sauer
Älteres Sphagnum vom Königsmoor . . .	0,521	$0,0_3647$	9,13	1,015	$0,0_3638$	sauer
Flachmoor von Calbe .	0,638	$0,0_5607$	22,71	1,111	$0,0_5547$	neutral
Flachmoor von Genthin	0,680	$0,0_5114$	29,97	1,157	$0,0_6982$	neutral
Schwarzerde	0,774	$0,0_7267$	70,02	1,733	$0,0_7154$	neutral
Kompost	0,764	$0,0_7398$	45,85	1,341	$0,0_7297$	neutral

Durch die Messung der elektromotorischen Kraft ist es tatsächlich gelungen, die Säurenatur der Hochmoore nachzuweisen. Daraus kann gefolgert werden, dass keine ausschliessliche Vortäuschung einer Säurereaktion auf Grund kolloidchemischer Adsorptionsvorgänge anzunehmen ist, sobald

[1]) Annähernd bestimmt.

die Azidität mit einem Farbstoffindikator geprüft wird; freilich ist es unentschieden, ob eine Adsorption daneben mit verläuft. In den Flachmoorböden tritt die H'-Ionenkonzentration ganz bedeutend zurück und erreicht bei Schwarzerde und Düngerkompost nicht messbare Werte. Dagegen versagt die Prüfung mit Lackmus schon bei den Flachmooren.

Zu dem Abbau der organischen Substanz im Hochmoor stehen wahrscheinlich in engster Beziehung akzessorische Bestandteile anorganischer Natur. Unter diesen treten durch die Häufigkeit ihres Vorkommens hervor: Pyrit, welcher beim Eiweisszerfall durch Einwirkung von Schwefelverbindungen auf Eisensalze und Reduktion von Sulfaten durch organische Bodenbestandteile entsteht, und die phosphorsauren Salze von Eisen. Durch besondere Umstände kann sich zeitweilig freie Säure aus beiden Verbindungen abscheiden. Dagegen ist Salpetersäure so gut wie niemals im Hochmoor nachweisbar. Chloride finden sich in kleinen Mengen in allen Böden; die ununterbrochene Zufuhr derselben findet durch die atmosphärischen Niederschläge statt. Aus diesem Grunde sind sie trotz der leichten Auswaschbarkeit auch im Hochmoor vertreten. Nach dem Gesagten musste es von Interesse sein, über die Beteiligung der Schwefelsäure, Phosphorsäure und vielleicht Salpetersäure an dem sauren Charakter der Hochmoore Kenntnis zu bekommen. Zu diesem Zwecke wurden etwa $^1/_2$ kg Boden mit zweimal destilliertem Wasser zu einem Brei angerührt und in Pergamentschläuche eingefüllt, welche in hohen Bechergläsern mit etwa 2 Liter doppelt destilliertem Wasser 4 Wochen lang dialysiert wurden. Das Aussenwasser wurde nachher zu wenigen Kubikzentimetern eingeengt und qualitativ auf Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure und mit Lackmus auf Säure überhaupt geprüft. Es wurde gefunden:

Tabelle Nr. 4.

Boden	Cl'	SO_4''	PO_4'''	NO_3'	Reaktion mit Lackmus
I	Spuren	—	—	—	sauer
II	„	Spuren	—	—	„
III	„	—	—	—	„
IV	„	—	—	—	„
V	„	—	—	—	„
VI	„	Spuren	—	—	„

Der negative Befund mit Ausnahme von Boden II und VI zeigt, dass in den meisten Fällen Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure nicht zugegen waren. Die Azidität wird also durch andere Säuren hervorgerufen.

c) Gewinnung der Humuskolloide.

Nachdem es durch die direkte Bestimmung der H'-Ionenkonzentration möglich wurde, die Säurenatur für verschiedene Böden nachzuweisen und

damit indirekt die chemischen Analysen von SCHREINER und SHOREY zu stützen, ist eine Grundlage für den Ausbau der Kenntnisse über die Funktionen der Humuskolloide zweifellos gegeben. Eine experimentelle Bearbeitung dieses Themas war aber erst statthaft, wenn die Kolloide tatsächlich gewonnen waren. Die Ausarbeitung einer rationellen Isolationsmethode stand demnach zunächst im Vordergrund des Interesses.

1. Vorversuche.

Die Gewinnung konnte mit chemischen und physikalischen Trennungsmethoden ausgeführt werden. Nach den bisher vertretenen Ansichten musste selbstverständlich das Hauptaugenmerk auf die letzteren verwandt werden. Anfangs bestand noch die Absicht, zum Vergleich diese oder jene chemische Isolation durchzuführen, um gewisse Anhaltspunkte vergleichender Art über die quantitative Gewinnung nach verschiedenen Verfahren zu bekommen. Dieser Plan wurde aber sehr bald aufgegeben, da die chemischen Isolationsmethoden keine quantitativen Resultate liefern. Das gewöhnliche Verfahren beruht auf Salzsäurebehandlung, Auswaschen mit Wasser und zuletzt Auflösen in verdünntem Alkali, besonders in Ammoniak. Bei Verwendung feuchten Materiales trübte sich während des Nachwaschens nach der Salzsäurefällung sehr bald das Filtrat durch peptisierte organische Substanz. Zu dieser ersten Fehlerquelle gesellte sich eine zweite, welche bei der Alkalibehandlung sich einzustellen pflegt. Je nach der Menge und Einwirkungsdauer z. B. von 2 %igem Ammoniak wurden wechselnde Portionen Humus gelöst. Da das Hauptgewicht der Arbeit auf das physikalische Trennungsverfahren gelegt werden sollte, konnte nicht die Absicht bestehen, der Verbesserung der chemischen Methoden Beachtung zu schenken. Deshalb wurde zur ausschliesslich mechanischen Gewinnung der Humuskolloide geschritten.

Bevor aber auf die hierfür anwendbaren Methoden eingegangen wird, aus denen event. eine Auswahl für die Zwecke dieser Arbeit zu treffen ist, sind einige Fragen allgemeiner kolloidchemischer Natur zu erörtern. Ein aufmerksames Studium der Veröffentlichungen, die sich auf agrikulturchemischem und agrogeologischem Gebiete mit der physikalischen Chemie befassen, beweist die Komplikation der Vorgänge in der Natur. Fast regelmässig werden Erklärungen auf kolloidchemischer Grundlage mit eingeflochten, ohne jedesmal einen bindenden Beweis dafür zu liefern. Als vor Jahrzehnten die Bakteriologie ihre grossen Entdeckungen machte, glaubte man ebenfalls für viele Vorgänge im Boden stichhaltige Erklärungen zu finden, was sich bald als eine jäh getrübte Hoffnung herausstellte.

Physikalisch-chemische Arbeiten mit Boden leiden unter dem Mangel, dass die Versuchsbedingungen, mit welchen die physikalische Chemie arbeitet, nur schwer oder vielleicht gar nicht zu reproduzieren sind. Die zu prüfende Substanz ist physiko-chemisch nicht definiert und ausserdem sind bei den Experimenten chemische und bakterielle Vorgänge beteiligt. Sind die Versuchsbedingungen nicht in allen Einzelheiten bekannt, alsdann

ist eine Deutung der Beobachtungen ausgeschlossen. Auf Grund dieser Überlegung ist eine Isolation der organischen Hydrosole des Bodens nötig, um die Möglichkeit nebenher verlaufender, nichtkolloider Prozesse auszuschalten. Hieraus ergibt sich die klar vor Augen liegende Richtschnur für alles folgende: einfache, leicht übersehbare Reaktionen mit kolloidchemisch definierten Systemen. Wenn dennoch bei Verwendung isolierter Kolloide innerhalb definierter Experimente Anomalien scheinbar auftreten, dann hat das bestimmt seinen Grund in der Natur der Kolloide; somit ist aber der erste Schritt für eine zuverlässige Behandlung der zu prüfenden Momente gegeben.

Unerwünschte chemische Störungen lassen sich durch Reinigung beseitigen, bakterielle Vorgänge durch Sterilisation. Die physiko-chemische Isolation muss der Definition des kolloiden Zustandes gemäss durchgeführt werden. Wenn natürlich unbedingt zuzugeben ist, dass ebenso wie zu den Kristalloiden Übergänge von den Kolloiden zu den Suspensionen bestehen, so treten doch deutlich ausgeprägte Unstetigkeiten bei Dimensionen auf, die nach allgemeiner Übereinstimmung dahin festgelegt sind, dass Kolloide ausser gegen die Mol- und Jondispersoide auch gegen die Vertreter grösserer Teilchenordnung als disperse heterogene Systeme mit einer Grösse von 1—100 $\mu\mu$ und einer spezifischen Oberfläche von $6 . 10^7$ bis $6 . 10^5$ begrenzt sind. Die wichtigste Aufgabe der Isolation beruht darin, Suspensionen und Emulsionen aus dem Bereich der Reaktionsmöglichkeit auszuschalten. Der Kolloidchemiker vermag durch das einfache Mittel der Druckfiltration durch Tonzellen Hydrosole herzustellen, die mikroskopisch sichtbare Teilchen und Bakterien nicht mehr enthalten. Die Grenze für die noch zurückzuhaltende Phase fällt bei neuen Tonzellen ungefähr mit der oberen Grenze der Kolloide zusammen; Kaseinteilchen von 130—170 $\mu\mu$ filtrieren nicht mehr durch Tonzellen. Die Schwierigkeit der technischen Durchführung beruht darin, dass bei Benutzung ungenügend vorgereinigter Lösungen bald eine Verstopfung der Poren eintritt, so dass die Filtration sehr langsam vonstatten geht. Dabei wird das Filtrat relativ reich an feinsten Submikronen und Amikronen, eine Erfahrung, die ZSIGMONDY[1]) bei der Filtration von kolloidem Gold wohl als erster gemacht hat. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich in gewissen Fällen durch kapillarelektrische Adsorption und Konzentrationserhöhung in und an der Tonwand; ferner wirkt der Diffusion die Abstossung der dem Flüssigkeitsstrome folgenden frei beweglichen Teilchen durch die an der Filteroberfläche festgehaltene disperse Phase entgegen. Diese Übelstände treten aber hauptsächlich bei anorganischen instabilen Solen der Metalle und Oxyde zutage, während Emulsoide mühelos diffundieren. Zu letzterer Gruppe gehören jedoch die Mehrzahl der Humuskolloide nach übereinstimmendem Urteil. Ein bedeutender Vorteil der Tonzellenfiltration kann nach dem Gesagten darin liegen, dass nicht geschützte Suspensoide durch vorherige Koagulation nur

[1]) Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 120.

in geringem Umfange in das Filtrat gelangen werden, wodurch Störungen der elektrischen Überführung möglicherweise beschränkt werden. Als ein Mafs für die Brauchbarkeit der bisher benutzten resp. verwendungsfähigen Trennungsverfahren wird späterhin die Tonzellenfiltration zu Rate gezogen. Die folgenden Untersuchungen werden sich demnach wesentlich von anderen ähnlichen unterscheiden, die sich zum Teil auf Suspensionen erstreckt haben. Dieselben sind Übergangsgebilde zu den typischen Kolloiden mit einigen Eigenschaften oberflächenaktiver Körper, wie Wanderung im elektrischen Strome, Brownsche Bewegung und Elektrolytkoagulation. In den Flockungserscheinungen fehlen ihnen aber bereits die typischen kolloiden Merkmale, da sie einmal den Suspensoiden, ein anderes Mal den Emulsoiden ähneln. Charakteristisch für sie ist die Beschleunigung der Sedimentation durch Elektrolyte, die sie entgegen den empfindlichen Hydrosolen mit einer ausgesprochenen Reversibilität verbinden. Weiterhin unterscheiden sich die Suspensionen von den Kolloiden durch die mikroskopische Sichtbarkeit, das Fehlen des osmotischen Druckes und der Dialyse.[1]) Etwas tiefer als die mikroskopische Grenze von 0,2 μ liegt die Grenze, unterhalb welcher die meisten im Wasser zerteilten Körper von höherem, spezifischem Gewicht nicht mehr zu Boden sinken.[2]) Dazu kommt noch die unbeantwortete Frage, ob Suspensionen auch bei sehr kleiner Porengrösse, wie sie in bindigen Böden vorliegt, wanderungsfähig sind. Für grundlegende Arbeiten über die Beziehungen zwischen Kolloidchemie und Bodenlehre wird es demnach ratsam sein, bis ein grösseres Tatsachenmaterial zugänglich ist, Suspensionsreaktionen auszuschalten, um zuverlässige Resultate zu empfangen, auch auf die Gefahr hin, dass die quantitative Ausbeute niedrig bleibt.

Die keineswegs etwas Neues enthaltenden, trotz alledem oft unbeachtet gebliebenen Erwägungen zeigten deutlich den für die Isolation einzuschlagenden Weg. Zu Beginn lag der Gedanke nahe, mit einer experimentell erprobten Methode, die in der Richtung nach den feinsten Partikeln weiter ausgebaut werden konnte, die Humuskolloide abzuscheiden. Die fortschreitende Erkenntnis von der Bedeutung des physikalisch-chemischen Zustandes hat mehrere Verfahren gezeitigt, die sich in zwei Gruppen gliedern lassen:

1. Methoden der Schlämmanalyse,
2. Methoden der Filtration.

Aufbauend auf den Erfahrungen früherer Forscher sind die Systeme von Fadejeff-Williams,[3]) Atterberg,[4]) Dumont[5]) und Fletcher-Bryan[6])

[1]) Bredig, Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 32, S. 131.

[2]) Zsigmondy, Kolloidchemie, S. 17.

[3]) Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphysik Bd. 18, S. 225—350.

[4]) Landw. Vers.-Stat. Bd. 69, S. 136; Intern. Mitteil. f. Bodenk. Bd. 3, Heft 4, S. 291—330.

[5]) Compt. rend. de l'Acad. des Science 1911, t. 153, p. 889.

[6]) U. S. A. Dep. of Agr. Bur. of soils, Bull. No. 84 (1912).

als diejenigen zu nennen, die am exaktesten durchgearbeitet sind. Während die Methode von DUMONT wegen der erforderlichen, chemisch intensiven Eingriffe unberücksichtigt bleiben musste, war die Verwendung der Verfahren von FADEJEFF-WILLIAMS und ATTERBERG auch unter Ausschaltung der Behandlung mit chemischen Reagentien unmöglich. Diese Tatsache ergab sich ohne weiteres aus einem Vergleich der von den verschiedenen Forschern mitgeteilten Sedimentationsgeschwindigkeiten. Naturgemäss müssen die Differenzen mit abnehmender Teilchengrösse durch den Einfluss der Reibung, Fallgeschwindigkeit, Falllage, des spezifischen Gewichtes und durch die Zunahme der Oberflächenenergie immer klaffender werden. Nach FADEJEFF sedimentieren alle Teilchen $> 10\,\mu$ in 5 Minuten, dagegen nach ATTERBERG unter denselben Versuchsbedingungen erst in 30 Minuten; kolloide Funktionen beginnen jedoch erst von $5\,\mu$ ab. Mit Hilfe der amerikanischen Methode ist es E. C. JUL. MOHR[1]) durch Zentrifugieren und anschliessendes einwöchentliches Stehenlassen gelungen, eine Trennung bis zu $< {}^1/_2\,\mu$ durchzuführen, den sog. Schwebeschlamm, den er zum Schluss durch Absaugen mittels BERKEFELDT-Kerze als Niederschlagsmembran zurückbehält. Das Filtrat weist neben den echt gelösten Salzen variierende Mengen von Kolloiden auf. Da eine Benutzung der von MOHR getroffenen Anordnung aussichtsreich erschien, wurden mit den zur Verfügung stehenden maschinellen Einrichtungen, die allerdings manche Änderung nötig machten, Versuche mit einem Hochmoorboden in Angriff genommen. Der überreiche Gehalt an organischer Substanz bedingte allem Anschein nach einen viel langsameren Absatz und die benutzten Pukallzellen waren rasch für immer verstopft. Die Sedimentationszeit der Teilchen $> {}^1/_2\,\mu$ erforderte einen grösseren Zeitraum, währenddessen aber die Gefahr von Umsetzungen in dem Untersuchungsmaterial mit längerem Stehen rapid zunimmt. Eine Übertragung der Schlämmverfahren auf andere noch nicht untersuchte Bodentypen zeigt den Mangel der Methoden, da sich mit Eintritt in das Gebiet der Suspensionen beträchtliche Unterschiede zu ergeben pflegen. Die mechanische Analyse kann zwar einen Teil der mikroskopischen Konstituenten bestimmen, aber nicht die ultramikroskopischen.

Die Gewinnung der Humuskolloide durch Filtration haben W. THAER[2]) und B. AARNIO[3]) durchgeführt. Nach der Vorschrift des ersteren wurden Röhren von 75 cm Höhe und 3,5 cm lichter Weite, die nach unten auf 1 cm lichte Weite verjüngt waren, mit Bodenbrei unter Vermeidung von Luftblasen bis auf 60 cm angefüllt, nachdem derselbe vor dem Einfüllen in der Reibschale mit Wasser verrührt und zerrieben war. Die Abflussöffnung wurde mit Glaswolle gegen das Herausquellen des Bodens ge-

[1]) Bull. de Dep. de l'Agrik. aux Ind. Ned. No. 41, 42.
[2]) Journal f. Landw. Bd. 60 S. 1—18.
[3]) Intern. Mitteil. f. Bodenk. Bd. 3, Heft 2, 3, S. 131—140.

schlossen und auf der Bodensäule das überstehende Wasser konstant auf 10 cm Höhe durch Nachgiessen erhalten. Das Filtrat der ersten 24 Stunden, welches mit Sandkörnchen und groben Suspensionen verunreinigt war, wurde wieder zurückgegossen. In dieser Art wurden drei Versuche angestellt mit folgendem Resultate:

Tabelle Nr. 5.

Bodenart	Versuchsdauer Tage	Menge des Bodenfiltrates ccm	Farbe des Bodenfiltrates	Sedimentation	Koagulierte Flocken	Mikroskopischer Befund	Reaktion mit Lackmus
Älteres Sphagnum von Triangel .	92	156	hellbraun	nicht vorhanden	vorhanden	Suspensionen	neutral
Flachmoor von Calbe	92	1130	„	vorhanden	„	mit Brownscher	„
Kompost	92	6,9	„	„	„	Bewegung	„

Die Suspensionen wurden durch Tonfilter zurückgehalten, ohne dass sich dieselben verstopften. Das Filtrat war, wie schon der äussere Befund zeigte, unvergleichlich ärmer an groben Suspensionen. Die Übelstände der Methode sind lange Auslaugungsdauer mit niedriger Ausbeute, die aber für die elektrische Überführung möglichst hoch sein muss, um durch deutliche Farbe sichere Beobachtungen anstellen zu können. Starke Zersetzungen traten bei dem Kompost ein, welche sich äusserlich durch Bildung von Gasblasen mit Schwefelwasserstoff kenntlich machten.

Eine im Prinzip ähnliche Anordnung hat jedenfalls Aarnio getroffen, der durch Auslaugen von Torf mit kaltem Wasser und Filtrieren die Humuskolloide hergestellt hat. Leider fehlt eine Angabe über die Wahl der Filter.

Als eine neue Isolationsmethode käme die „Methode zur Gewinnung der natürlichen Bodenlösung“ von v. Suchtelen[1]) in Betracht. Wieweit sich diese Methode zur Isolation gelöster Kolloide bewähren wird, dafür fehlt nach den bisherigen Untersuchungen ein sicherer Anhalt.

Den wertvollsten Hinweis für die Ausarbeitung einer sicheren Darstellungsmethode lieferte der Versuch nach Thaers Angaben. Er zeigte erstens, dass eine Filtration durch Pukallkerzen noch unbedingt nötig ist, um nur Ultramikronen in der Lösung zu haben und ausserdem, dass die Benutzungsdauer der Pukallzellen durch vorhergehende Filtration steigt.

Mit dem stark zersetzten älteren Sphagnumtorf von Triangel wurden Vorversuche angestellt, die den Zweck hatten, eine schnell arbeitende

[1]) Journ. f. Landw. Bd. 60, S. 369.

Trennungsmethode ausfindig zu machen. Der sicherste Weg, um dieses Ziel zu erreichen, schien eine Kombination von Schlämm- und Filtrationsverfahren zu sein. Versuche, das Schlämmen durch Zentrifugieren zu ersetzen, waren nicht ausführbar, da keine brauchbare Zentrifuge zur Verfügung stand. Hierdurch würde sich das Verfahren sicherlich technisch vereinfachen. Vor dem Absatzverfahren ist ein weiterer Vorteil des Zentrifugierens, die Kolloidlösung höher zu konzentrieren und die gröbsten Verunreinigungen schon mit dem Ausschleudern zu entfernen. 250 g naturfeuchter zerriebener Boden wurden in einem KÜHNschen Schlämmzylinder mit destilliertem Wasser bis 1 cm unter der Marke aufgefüllt. Ein feuerhakenähnlicher Glasrührer rührte, von einem Elektromotor angetrieben, eine Stunde die Erde kräftig durch. Nach 12stündiger Absatzdauer wurde die Trübe bis zum Sediment abgehoben und durch einen Wattebausch filtriert. Wie bereits der Versuch nach MOHR ergab, musste sich hieran eine weitere Trennung vor der Tonzellenfiltration anschliessen. Eine Reinigung durch Trennung mit gewöhnlichem Filtrierpapier ist so gut wie ausgeschlossen, weil die Poren anfangs die Trübe hindurchlassen und sich darauf bald versetzen. Aus diesem Grunde musste zur Filtration durch gehärtete quantitative Filter unter Druck Zuflucht genommen werden. Hierbei trat eine vorzügliche Reinigung ein, die aber immer noch nicht genügte, da die Tonzellen in 24 Stunden undurchlässig und sogar nach der Reinigung unbrauchbar geworden waren. Extra gehärtete Filter lieferten keine besseren Resultate. Erst nachdem ausser durch gehärtetes Papier durch chemisch reinen Asbest an der Wasserstrahlpumpe filtriert wurde, ging die Tonzellenfiltration glatt vonstatten. Der Übelstand der Methode lag in der geringen Ausbeute; das letzte Filtrat enthielt etwa 0,001 % Trockensubstanz, ungefähr 10mal weniger als nach dem Verfahren von W. THAER isoliert wurde. Naturgemäss wurde des weiteren probiert, grössere Mengen Kolloid in Lösung zu bringen. Dazu liessen sich vier Wege einschlagen:

1. Verlängerung der Rührzeit,
2. Schütteln im Schüttelapparat,
3. Verkürzung der Sedimentationszeit,
4. Kochen des Bodens mit Wasser.

1. Wurde der Boden länger als nur eine Stunde aufgeschlämmt, zeigte sich in der Zunahme der Färbung des Filtrates eine wachsende Löslichkeit, welche bei 6stündiger Rührung ungefähr ihr Maximum erreichte.

2. 250 g feuchter Torf wurden mit 3 l Wasser in eine Flasche gefüllt und 1, 6, 12 und 24 Stunden geschüttelt. Nach 12stündiger Sedimentationszeit wurde die Trübe nach obiger Angabe filtriert. Sie zeigte unabhängig von der Zeit des Schüttelns keinen Unterschied zu dem nach 6stündiger Rührung gewonnenen Produkt.

3. Eine Verkürzung der Sedimentationszeit für 1. und 2. erschwerte nur die Filtration. Bei dem anfänglichen Aufschlämmen empfiehlt sich die Ausdehnung der zum Absetzen erforderlichen Zeit auf 24 Stunden. Nach mehrmaligem Rühren und Abheben der Trübung kann später eine Reduktion auf 12 Stunden erfolgen.

Eine passende Kombination von entsprechendem Durchrühren und Absetzen schien die bequemste Methode zu sein, die sich späterhin auch bewährte. Dieselbe soll einfach als Kaltwasserbehandlung zitiert werden.

4. Grundverschieden von diesem Verfahren ist das letzte, Kochen des Bodens mit Wasser. Daran schloss sich eine 12stündige Sedimentation, Abhebern der Trübe und die Filtrationen durch die verschiedenen Materiale. Das Aufkochen wurde dann zur Gewinnung neuer Substanzmengen nach Bedarf fortgesetzt. Wenn beim Kochen rein äusserlich allein gesteigerte physikalische Einflüsse zur Geltung zu kommen scheinen, so gehen doch sicherlich nebenher chemische Umsetzungen, wie hydrolytische Aufspaltungen und Abbauprozesse. Nach König, Hasenbäumer und Mitarbeitern,[1]) T. Littleton Lyon und James A. Bizell,[2]) welche den Boden im Autoklaven unter Druck mehrere Stunden erhitzt haben, und O. Schreiner und E. C. Lathrop,[3]) die den Erdboden in einer dem Sterilisieren analogen Weise mit heissem Dampf behandelten, ist eine Zunahme an Azidität und wasserlöslichen organischen Bestandteilen zu konstatieren; eine Ausnahme erleidet die Nukleinsäure, die sich samt dem Protein in Xanthin, Hypoxanthin, Guanin, Cytosin und Arginin aufspaltet. Für die Zwecke dieser Arbeit konnte ein weiterer Vorteil darin beruhen, dass anorganische Kolloide durch das Kochen einer irreversiblen Zustandsänderung unterlagen, wodurch von denselben ausgehende, störende Einflüsse ausgeschaltet wurden. Wenn diese Methode für die kolloidchemischen Untersuchungen mit Verwendung fand, so geschah es deshalb, weil mehr organische Substanz — etwa 0,05 % Trockensubstanz — in Lösung ging, und die Filtrationen unvergleichlich rascher sich vollzogen. Diese praktischen Vorteile liessen es ratsam erscheinen, das Verfahren für kolloidchemische Untersuchungen auszubauen. Tiefgreifende Umsetzungen konnten auch bei den späteren kolloidchemischen Untersuchungen zutage treten, so dass eine Entscheidung möglich war, ob die Isolation durch Kochen = Heisswasserbehandlung für weiteres Studium empfehlenswert ist oder nicht.

Zur Konzentration und gleichzeitigen Reinigung wurde zu Beginn die Alkoholfällung von Thaer benutzt. Die Resultate sind mit variierenden Zusätzen von Alkohol bei 48stündiger Beobachtung:

[1]) Landw. Vers.-Stat. Bd. 75, S. 377.
[2]) Biedermanns Zentr.-Bl. f. Agr.-Chem. 1912, Heft 2, S. 77—80.
[3]) Journ. Americ. Chem. Soc. Bd. 34, S. 1242—1259, 1260—1263.

Tabelle Nr. 6.

	Alkohol in					
	$^1/_2$ ccm	1 ccm	2 ccm	3 ccm	5 ccm	10 ccm
1 ccm Kolloid der Kaltwasserbehandlung .	—[1]	—	—	—	—	—
1 ccm Kolloid der Heisswasserbehandlung .	—	+[2]	++[3]	+	—	—

Überall dort, wo die Koagulation eintrat, blieb die überstehende Flüssigkeit noch gefärbt. Die Fällung war also unvollständig. Diesem Übelstande sollte durch Verwendung des stärker pektisierenden Azetons abgeholfen werden. Es fielen aus:

Tabelle Nr. 7.

	Azeton in					
	$^1/_2$ ccm	1 ccm	2 ccm	3 ccm	5 ccm	10 ccm
1 ccm Kolloid der Kaltwasserbehandlung . .	—	—	—	—	—	—
1 ccm Kolloid der Heisswasserbehandlung . .	+	++	++	++	+	—

War auch die Einwirkung auf das durch Kochen gewonnene Kolloid intensiver, so vermochte doch eine Beeinflussung des Hydrosols der Kaltwasserbehandlung nicht wahrgenommen zu werden. Eine Zugabe von konzentriertem KCl, wie Thaer empfiehlt, beschleunigte die Koagulation bei 48stündiger Versuchsdauer in folgender Weise:

Tabelle Nr. 8.

	1 ccm Alkohol + KCl				2 ccm Alkohol + KCl				3 ccm Alkohol + KCl				5 ccm Alkohol + KCl			
	1 Tropfen	$^1/_4$ ccm	$^1/_2$ ccm	1 ccm	1 Tropfen	$^1/_4$ ccm	$^1/_2$ ccm	1 ccm	1 Tropfen	$^1/_4$ ccm	$^1/_2$ ccm	1 ccm	1 Tropfen	$^1/_4$ ccm	$^1/_2$ ccm	1 ccm
1 ccm Kolloid der Kaltwasserbehandlung . . .	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	+	+	—	+	+	—
1 ccm Kolloid der Heisswasserbehandlung . . .	—	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Eine Ausflockung durch Azeton + konzentriertes KCl in denselben Abstufungen verlief zwar etwas rascher, sonst aber ebenso. Die Flüssigkeit wurde über dem Sediment nicht entfärbt.

Da die Reinigung durch Fällung mit geringer Ausbeute die Notwendigkeit verband, grosse Mengen Alkohol oder Azeton zur Verfügung zu haben, ohne die zuverlässige Gewissheit zu besitzen, dass chemische Reaktionen unmöglich sind, musste eine andere Gewinnung ausprobiert werden. Zunächst lag der Gedanke nahe, die Filtration durch Ultra-

[1]) Keine Flockung in 48 Stunden.
[2]) Flockung in 12 Stunden.
[3]) Flockung in 2 Stunden.

filtration fortzusetzen. Mit Ultrafiltern nach Bechhold oder Dialysemembranen aus Kollodium, Fischblase oder Pergament lassen sich viele Kolloide einengen und reinigen. Solange aber exakte Arbeiten über die kolloid-chemische und chemische Konstitution der Humussole fehlen, sind diese Verfahren unbedingt zu vermeiden. Unter der Annahme, dass Alkaliverbindungen gesättigter Fettsäuren Bestandteile der organischen Bodensubstanz sind oder wenigstens sein könnten, bestand die Gefahr, dass dieselben in molekulardisperse Form infolge der starken Verdünnung übergehen, eine Zustandsform, die sie vielleicht im Boden nicht anzunehmen pflegen. Damit würde in die Untersuchungen eine Fehlerquelle gelangen, welche die unangenehmsten Folgen für den Fortschritt der Kenntnisse auf diesem Gebiete mit sich zu bringen imstande wäre.

Als einziger Ausweg ergab sich die Konzentration der Hydrosole durch Destillation. Diese musste für das nach der ersten Methode dargestellte Kolloid zur Vermeidung zu hoher Wärmegrade bei relativ niedriger Temperatur ausgeführt werden. Das war aber nur im Vakuum möglich. Eine solche Vorsichtsmassregel konnte bei dem Kolloid der Heisswasserbehandlung unbedenklich ausser acht gelassen werden, da schon vorher die Siedetemperatur erreicht worden war. Es wurde deshalb über freier Flamme eingeengt. Diese bequeme Konzentrationsmethode ist ein weiterer bedeutender Vorteil vor der umständlichen Vakuumdestillation des Materials der Kaltwasserbehandlung.

Beide Trennungssysteme gestatten eine quantitative Gewinnung der in kaltem und kochendem Wasser löslichen Humuskolloide. Zur Klärung einzelner Bodeneigenschaften chemischer und physikalischer Art wird eine restlose Gewinnung der organischen Kolloide von Nutzen sein. Soweit ist aber die Kolloidchemie der agrogeologischen Vorgänge noch nicht ausgebaut, sondern sie verharrt noch in den allerersten Anfängen. In den meisten Fällen wird es nicht nötig, ja nicht einmal möglich sein, da der Boden durch ständige Metamorphosen niemals etwas Feststehendes, Definierbares ist, sondern dauernden Fluktuationen unterliegt. Werden die Umsetzungen des Bodens zu eingehender Erforschung von Menschenhand sistiert, so kommt derselbe in einem einzigen Stadium der vielleicht unzähligen Verwitterungsstadien zur Untersuchung. Im allgemeinen wird sich die Pedologie glücklich schätzen, wenn es gelingt, durch qualitative Versuche im Laboratorium Erklärungen für bekannte Vorgänge der Natur zu finden. Das galt in gleichem Maſse für die Beantwortung der in dieser Arbeit aufgeworfenen Fragen. Ihre Lösung musste sich notgedrungen auch ergeben, wenn nicht die ganze Summe der Hydrosole gewonnen wurde. Das Hauptaugenmerk war deshalb darauf gerichtet, viel Material für die weiteren Experimente aus dem Boden herauszuholen, ganz gleichgültig, ob er sich erschöpfte oder nicht. Von den verschiedenen Systemen der Schlämmanalyse ist es hinlänglich bekannt, wie oft ein Wasserwechsel erforderlich ist, um über dem Absatz eine klare Flüssigkeit zu bekommen.

Diese Schwierigkeit machte sich in erhöhtem Maſse bei den an feinsten Teilchen reichen Moorböden bemerkbar. 250 g feuchter älterer Sphagnumtorf, jedesmal 12 Stunden gerührt und sedimentiert, zeigte nach 30 maligem Abheben Hellerwerden der Trübe; dagegen entfärbten sich 100 g feuchter Boden desselben Ursprungs, nach der zweiten Methode behandelt, merkbar erst, nachdem er mit 120 l Wasser gekocht war.

2. Zur Darstellung der Humuskolloide benutzte Methode.

Die im vorhergehenden angeführten orientierenden Experimente umfassten nur das Skelett der Vorversuche. Jenes zu skizzieren war nötig, um die ausgearbeitete Methode zu verstehen. Fundamentale Untersuchungen verlangen auf jedem Gebiete eine Reihe von Vorstudien, die zum Teil nur durch ihr negatives Resultat von Wert sind und unmöglich einzeln aufgezählt werden können. Steigende praktische Erfahrung lässt Schwierigkeiten überwinden, vor denen der Anfänger zurückschreckt. Das gilt auch in diesem Falle. Wenn im folgenden das Trennungsverfahren genau angegeben wird, so geschieht es, um eine Richtschnur zu geben, die bei späteren Untersuchungen mit ähnlichen Bodenarten zum Ziele führen muss und durch Verbesserungen und Abänderungen vielleicht eine umfassendere Benutzung erfahren kann.

Das erste Verfahren wurde folgendermassen gehandhabt:

„1000 g feuchter Boden bei Hoch- und Flachmoor oder 2000 g bei humusärmeren, leicht sedimentierenden Bodenarten, wie Schwarzerde und Düngerkompost, werden in 4 bis 5 l-Filtrierstutzen von 15—20 cm lichter Weite mit 4 l destilliertem Wasser versehen und 48 Stunden vermittels eines Rührwerkes durchgeschlämmt. Daran schliesst sich die Sedimentation, welche eine Höhe von 20 cm nicht überschreiten soll, mit derselben Dauer. Die Zeiten zum Durchrühren und Absetzen werden nach Bedarf allmählich auf 12 Stunden abgekürzt. Die ersten Anzeichen einer schwachen Erschöpfung an Kolloiden tritt nach dem Abschlämmen von 20—30 l Wasser ein. Deshalb wird nach etwa 25 l frisches Material in Benutzung genommen. Die Filtration geschieht durch Watte, darauf im Vakuum auf Porzellannutschen von wenigstens $12^1/_2$ cm Durchmesser durch gehärtete quantitative Filter, chemisch reinen Asbest und Pukalltonkerzen Grösse II. Aus denselben Gründen, die zur Vermeidung der Konzentration durch Ultrafilter führten, wird das Tonzellenfiltrat vor der Konzentration nicht dialysiert. Sondern die sterile kolloide Lösung wird samt den kristalloiden Verunreinigungen im Vakuum einer Ölpumpe von 2—3 mm Hg-Säule unterhalb der Bluttemperatur — in diesem Falle wurde eine konstante Wärme von + 30° C. benutzt — eingeengt. Es empfiehlt sich, das letzte Filtrat direkt in die Destillationsgefässe zu leiten, um jede Berührung mit den Bakterien der Luft auszuschalten.

Die Papierfilter werden alle 24 Stunden einmal gereinigt oder erneuert, die Pukallkerzen unter Atmosphärendruck mit kochendem Wasser in jeder Woche einmal, bei suspensionsreichen Böden, wie dem Kompost jeden zweiten Tag durchgespült. Bei Verwendung eines automatischen Zuflusses mit Niveauheber können die Filtrationen auch des Nachts fortgesetzt werden. Somit gelingt es, während eines Tages durch ein Papierfilter von 12,5 cm Durchmesser im Vakuum von 15—20 mm Hg maximal 500 ccm Flüssigkeit zu filtrieren, die in 2 l-Saugflaschen bei einer Luftleere von 2—3 mm Hg und + 30° C. wiederum kondensiert werden. 1000—2000 ccm Flüssigkeit werden täglich durch eine Pukallzelle unter 1 Atm. gereinigt. Die Brauchbarkeit der Tonfilter lässt bei öfterer Reinigung fast gar nicht nach. Durch eine solche wurden etwa 200 l Asbestfiltrat ohne merkliche Verringerung ihrer Wirksamkeit gepresst.“

Das Prinzip der zweiten Methode beruhte auf der gesteigerten Löslichkeit der organischen Substanz in kochendem Wasser:

„500 g feuchter Boden werden in 3 l-Rundkolben aus Jenaer Geräteglas mit 2,5 l destilliertem Wasser unter Verwendung eines Rückflusskühlers das erstemal 16 Stunden gekocht, später nur noch 8 Stunden. Ein Wechsel im Bodenmaterial ist unnötig. Zur Sedimentation genügt ein halber Tag. Die anschliessende Weiterverarbeitung geschieht wie bei dem ersten Verfahren, ausgenommen die Konzentration des Pukallfiltrates auf freier Flamme. Auch hierbei empfiehlt sich ein automatischer Zufluss, damit das Absetzen einer Kolloidkruste am Rande der Porzellanschalen hintangehalten wird. Trotz des höheren Gehaltes verlaufen die Filtrationen rascher, weil die Menge der groben Suspensionen anscheinend nicht durch stärkere Sedimentation, sondern infolge gesteigerter Löslichkeit im heissen Wasser abgenommen hat. Durch gehärtete Filter passieren im Maximum pro Tag 700 ccm."

Um die Isolation nach beiden Verfahren möglichst rasch zu beenden, wurde die Trübe jedes Bodens durch zwei Nutschen mit gehärteten Filtern abgesaugt. Die Asbestfilter brauchten nur stundenweise zu arbeiten, da die Reinigung bei öfterem Wechsel sich rasch vollzog. Bei der Kaltwasserbehandlung wurde zur Beschleunigung der Destillation das Pukallfiltrat durch ein T-Rohr in 2 Saugflaschen zu 2 l nach Bedarf geleitet. Trotz dieses Mehraufwandes an Apparatur — es waren ununterbrochen Tag und Nacht 42 Saugflaschen, 1 Wasserstrahl- und 1 Ölvakuumpumpe in Betrieb — ist es möglich, 6 Bodenarten nach beiden Verfahren nebeneinander zu verarbeiten.

Die wichtigsten Einzelheiten enthält die Zusammenstellung der folgenden Tabelle:

Tabelle Nr. 9.

Kaltwasserbehandlung.

Bodenart	Benutzte Bodenmenge		Summe der Bodentrockensubstanz	Menge des Pukallfiltrates
	naturfeucht	bei 105° getrocknet		
	g	%	g	l
Jüngeres Sphagnum von Triangel .	1000 1000	11,70 11,39	230,86	50
Älteres Sphagnum von Triangel .	1000 1000	12,61 12,69	252,98	50
Flachmoor von Calbe	1000 1000	29,54 27,67	572,09	50
Flachmoor von Genthin	1000 1000	33,89 36,20	700,96	50
Schwarzerde	2000 2000	77,41 77,60	3100,18	50
Kompost[1])	2000 2000	60,90 55,86	3335,26	50

[1]) Während die Isolation bei den anderen Böden mit ziemlich gleichmässiger Geschwindigkeit erfolgte, machte die Kaltwasserbehandlung von Kompost viel Schwierigkeiten. Die tägliche, durch gehärtete Filter erzielte Flüssigkeit betrug 150—200 ccm und war durch feinste Suspensionen reichlich getrübt. Erst die Pukallzellen hielten diese letzten suspensionsartigen Verunreinigungen zurück. Wie sich später herausstellte, war der Boden sehr kolloidreich.

Heisswasserbehandlung.

Bodenart	Benutzte Bodenmenge		Summe der Bodentrockensubstanz	Menge des Pukallfiltrates
	naturfeucht	bei 105° getrocknet		
	g	%	g	l
Jüngeres Sphagnum von Triangel .	500	11,70	58,49	50
Älteres Sphagnum von Triangel .	500	12,61	63,07	50
Flachmoor von Calbe	500	29,54	147,70	50
Flachmoor von Genthin	500	33,89	169,46	50
Schwarzerde	500	77,41	387,04	50
Kompost	500	60,90	304,51	50

Die Unerlässlichkeit einer scharfen Trennung der Kolloide von den Suspensionen ergaben Sedimentationsversuche mit den verschiedenen Filtraten, die nach 12stündiger Benutzung neuer Filter entnommen wurden. Ein Absetzen wurde in einer 10 cm hohen, im Dunkeln aufbewahrten Flüssigkeitssäule sichtbar (s. folgende Tabelle):

Tabelle Nr. 10.

Kaltwasserbehandlung.

Bodenart	Filtrat durch gehärtete quantitative Filter (halten Teilchen von 1—2 μ zurück) sedimentiert	Filtrat durch Asbestfilter (mit unbekannter Porenweite)[1]) sedimentiert	Filtrat durch Pukallkerzen (halten Teilchen von 200—400 $\mu\mu$ zurück) sedimentiert
Jüngeres Sphagnum von Triangel .	nach 48 Stunden	nach 3 Wochen	während 8 Wochen nicht
Älteres Sphagnum von Triangel .	„ 48 „	„ 3 „	desgl.
Flachmoor von Calbe	„ 60 „	„ 3 „	desgl.
Flachmoor von Genthin	„ 60 „	„ 3 „	desgl.
Schwarzerde	„ 48 „	„ 60 Stunden	desgl.
Kompost	„ 10 „	„ 15 „	desgl.

Heisswasserbehandlung.

Jüngeres Sphagnum von Triangel .	nach 12 Stunden	nach 72 Stunden	während 8 Wochen nicht
Älteres Sphagnum von Triangel .	„ 24 „	„ 72 „	desgl.
Flachmoor von Calbe	„ 12 „	„ 72 „	desgl.
Flachmoor von Genthin	„ 24 „	„ 96 „	desgl.
Schwarzerde	„ 10 „	„ 24 „	desgl.
Kompost	„ 10 „	„ 10 „	desgl.

[1]) Die Porenweite von Asbestfiltern schwankt naturgemäss je nach Feinheit und Dichte der Asbestschicht; dieselbe liegt zwischen der von gehärteten Filtern und der von Tonzellen. Die Asbestfilter halten also Teilchen zwischen 0,4 und 1 μ, im Mittel 0,7 μ zurück.

Um im Verlaufe der elektrischen Überführungen zuverlässige Beobachtungen anstellen zu können, mussten die Pukallfiltrate weitgehend eingeengt werden. Wie einige Versuche mit elektrischen Überführungen zeigten, trat die Farbe des Humuskolloides genügend hervor bei einem 0,05 %igen Hydrosol. Zu diesem Zwecke machte sich in der Hauptsache nach der Kaltwasserbehandlung die Konzentration nötig. Um gleichzeitig darüber Aufschluss zu bekommen, inwieweit Veränderungen durch Koagulation stattfinden würden, geschah die Einengung von 50 l auf $^1/_4$ l. Diese an Kristalloiden und Kolloiden angereicherte Lösung war:

Tabelle Nr. 11.

Bei Kaltwasserbehandlung:

Nicht geflockt	Älteres Sphagnum von Triangel und Kompost.
Sehr schwach geflockt	Jüngeres Sphagnum von Triangel und Flachmoor von Calbe.
Geflockt und an der Gefässwand abgesetzt	Flachmoor von Genthin und Schwarzerde.

Bei Heisswasserbehandlung:

Nicht geflockt	— — —
Schwach sedimentiert[1])	Jüngeres und älteres Sphagnum von Triangel.
Sedimentiert und an der Gefässwand abgesetzt	Flachmoor von Calbe und Genthin, Schwarzerde und Kompost.

Die Ausfällungen fanden nicht erst in den stark eingeengten Lösungen statt, sondern für die meisten Fälle schon bei einem Konzentrationsverhältnis von 10 auf 1 l. Die Niederschläge an den Gefässwänden rührten zum grössten Teil von anorganischen Bestandteilen, vornehmlich Karbonaten und Kieselsäure her, zum Teil lösten sie sich durch Abreiben in Wasser auf. Vor den späteren Untersuchungen wurden die Lösungen durch gehärtete Filter filtriert, um sie von den gröberen, vielleicht störenden Teilchen zu befreien. Zur Konservierung wurden die Kolloide mit Chloroform versetzt. — Gleichzeitig sei hier erwähnt, dass zur Aufbewahrung und für die Experimente nur Gefässe und Instrumente aus Jenaer Geräteglas benutzt wurden, mit Ausnahme des Coehnschen Apparates. Alle Gegenstände wurden mit Chrom-Schwefelsäure und Königswasser gereinigt, darauf eine halbe Stunde ausgedämpft. Abgesehen von dem zur Dialyse notwendigen Wasser gelangte Leitfähigkeitswasser mit einer durchschnittlichen Leitfähigkeit von $2{,}1 \cdot 10^{-6}$ zur Verwendung.

[1]) Von einer Flockenbildung konnte hier nicht gesprochen werden; die abgesetzten Teilchen machten mehr den Eindruck eines Sedimentes grober Partikeln.

d) Die Eigenschaften der Humuskolloide im elektrischen Potentialgefälle.

So schwierig und zeitraubend die praktische Ausführung der Kolloidgewinnung sich gestaltete — wurden doch etwa 450 l Wasser im Vakuum und 300 l auf der Flamme destilliert — musste eine einwandfreie Gewinnung doch das unbedingte Erfordernis für eine exakte Untersuchung sein.

Ein weites wissenschaftliches Neuland öffnet sich für die experimentelle Agrogeologie durch die in Wirklichkeit umgesetzte Isolation der Humuskolloide.

1. Vorversuche.

Eines der wichtigsten Kapitel der allgemeinen und speziellen Kolloidchemie ist das Studium der elektrischen Eigenschaften der Hydrosole, deren Deutung von grundlegender Wichtigkeit für viele andere kolloide Vorgänge ist. Derartigen Momenten wurde auch bei früheren, rein theoretischen Erörterungen ein weittragender Einfluss zugesprochen. Inwiefern diese Anschauung zu Recht besteht, das ist die Frage, welche in diesem Kapitel der Beantwortung harrt.

Um den elektrischen Ladungssinn der Kolloide festzustellen, werden Hilfsmittel benutzt, wie Flockung durch Elektrolyte, andere bekannte Kolloide, Kapillaranalyse nach N. Sahlbom[1]) und Wanderungssinn in einem elektrischen Potentialgefälle. Das letzte Verfahren hat den Vorteil grösserer Genauigkeit, und unter Umständen ist die Wanderungsgeschwindigkeit bestimmbar. Dagegen sind bei Koagulationsversuchen Täuschungen nicht immer ausgeschlossen, zumal sobald mit völlig unbekannten Systemen wie den organischen Hydrosolen des Bodens gearbeitet wird. Die Überführung im Coehnschen Apparat erschien als die bequemste Untersuchungsart.

Die Mitteilungen von W. Thaer[2]) lassen erkennen, dass die Überführung nicht so einfach wie bei anderen Kolloiden vonstatten geht. Nach den Erfahrungen, die mit der Bodenfiltration vom Verfasser gemacht wurden, konnte die Anwesenheit von Suspensionen einen störenden Einfluss auf die Wanderung ausüben. Eine zweite Ursache war in ungenügender Reinigung zu suchen, da manche Kolloide sehr empfindlich sind.

Für die folgenden in grosser Zahl sich notwendig machenden Vorversuche war durch Kaltwasserbehandlung von 4000 g älterem Sphagnumtorf von Triangel und durch Konzentration von 150 l Flüssigkeit eine dunkelbraune kolloide Lösung mit 0,15 % Trockensubstanz (nach Reinigung durch Dialyse) besonders hergestellt worden, die weder durch Flockung noch Sedimentation eine Veränderung erlitten hatte. Die Versuche mit

---

[1]) Kolloidchemische Beihefte Bd. 2, S. 79—141.

[2]) Journ. f. Landw. Bd. 60, S. 11, 12.

dieser Substanz mussten also zuverlässige Beobachtungen gestatten. Zuweilen wurden auch die Kolloide der anderen Böden zu den Vorversuchen benutzt. Die Resultate blieben stets dieselben wie bei der Lösung des Hochmoores von Triangel. Die mit der letzteren gemachten Erfahrungen treffen also durchgängig für die übrigen Hydrosole gleichfalls zu.

aa) Die Reinigung der Humuskolloide vermittels Alkohol- oder Azeton-Fällung und die elektrische Überführung derselben.

Eine unerlässliche Vorbedingung für die Bestimmung des Ladungssinnes ist die Reinigung der Kolloide, die nach THAERS Vorschrift mit Alkohol oder nach den eigenen Erfahrungen durchgreifender mit Azeton vorzunehmen ist. An die Fällung musste sich vor der Untersuchung des Wanderungssinnes noch eine Auswaschung der letzten Reste des Fällungsmittels durch Äther anschliessen, da andernfalls eine Überschichtung des Hydrosols mit Wasser nicht möglich war.

Ohne und mit verschiedenen Zusätzen von Säure und Alkali wurden folgende Versuche im COEHNschen Apparate bei Verwendung von zylindrischen Platin-Elektroden und 220 Volt angestellt. Versuchsdauer 120 Minuten.

1. Humuskolloid mit Wasser überschichtet: Die Trennungsschicht im Kathodenschenkel zwischen Kolloid und Wasser löst sich in zwei Trennungszonen derart auf, dass unter dem Wasser eine hellere Lösung zur Ausbildung kommt, die mit deutlicher Grenze in das dunklere Hydrosol übergeht. Beide Trennungsschichten verschieben sich in der Richtung nach der Anode, die des konzentrierten Kolloides aber rascher, wodurch die helle fortgesetzt vergrössert wird. Das Bild des Versuches ist nach 5 Minuten Trennung im Kathodenraum in die zwei Zonen und Wanderung nach der Anode um 2 mm. Nach 30 Minuten[1]) hat sich die helle Zone zu einer Höhe von 20 mm ausgedehnt und ist um 10 mm gewandert. Die dunkle Lösung ist demnach dreimal so schnell wie die darüberstehende bewegt. Sonderbarerweise hat sich bis zu dem genannten Zeitpunkt die Grenzschicht Kolloid—Wasser im Anodenschenkel nur wenig verändert; ohne sichtbare Wanderung ist dieselbe nur etwas verwischt, was sich als Diffusion erklären lässt. Nach 30 Minuten treten stärker werdende Störungen auf: zuerst im Anoden-, kurz darauf auch im Kathodenschenkel unter geringer Gasentwicklung Schlierenbildung, die bald die ganze Flüssigkeit homogenisiert; ausgenommen davon bleibt nur ein schwach ausgebildetes Sediment im U-Bogen. Nach 90 Minuten erweist sich der Anodenschenkel etwas dunkler gefärbt als der kathodische. Eine weitere Verschiebung des äusseren Ansehens findet während 6 stündiger Versuchsdauer nicht statt. Prüfung mit Lackmus zeigt saure Reaktion an der Anode, alkalische an der Kathode. Maximale Stromstärke 7 Milli-Amp.

Da eine Deutung dieser komplizierten Vorgänge überaus schwierig ist, wurden noch Versuche nach Säure- und Alkali-Zugabe in dem Verhältnis von 25 ccm Kolloid zu 1, 10 und 20 ccm $\frac{n}{1000}$ HCl resp. NaOH angestellt. Von diesen sollen nur zwei typische Beispiele angeführt werden:

2. 25 ccm Humuskolloid + 20 ccm $\frac{n}{1000}$ HCl; mit Wasser überschichtet: im Kathodenschenkel wandert das Kolloid zur Anode in 5 Minuten um 3 mm. Nach 10 Minuten

[1]) Die Zeitangaben sind stets vom Versuchsanfang gerechnet.

beginnt eine schwache Trennung der Grenzschicht im Kathodenrohr, deren helles Mittelstück in 25 Minuten 10 mm breit geworden und 15 mm nach unten gewandert ist. Die helle Lösung beginnt sich noch weiter in eine etwas hellere obere und weniger helle untere zu differenzieren. Eine undeutliche Wanderung nach der Anode beginnt zwar, wird aber durch Schlieren und rege Gasentwicklung an den Elektroden gestört. Der weitere Verlauf gestaltet sich analog dem bei Versuch 1 beschriebenen. Im U-Bogen ist die Ansammlung der dunkleren Schicht grösser als bei 1. Maximale Stromstärke 13 Milli-Amp.

3. 25 ccm Humuskolloid + 20 ccm $\frac{n}{1000}$ NaOH; mit Wasser überschichtet: die Versuche mit Alkalizusatz unterscheiden sich wesentlich von den vorhergehenden. Nach 10 Minuten tritt auch hier die Trennung des Sols in zwei Horizonte auf der kathodischen Seite nach einer Wanderung um 7 Millimeter nach unten ein, aber gerade umgekehrt. Die Grenze zum Wasser bildet eine dunklere Zone, die von einer helleren unterlagert wird. Diese Ansammlung ist nach 20 Minuten zu einem 20 mm breiten Streifen angewachsen, welcher danach verschwindet, um einer dunkleren Zone im U-Bogen Platz zu machen. In den angegebenen Zeiten hat sich die Grenze Kolloid—Wasser im Anodenschenkel gleichfalls nach unten um 1,3 resp. 3 mm verschoben. Dadurch kommt es zur Ablagerung einer umfangreichen Schicht im U-Bogen, welche die von Versuch 2 übertrifft. Beginnende Schlierenbildung macht jede weitere Beobachtung zunichte. Maximale Stromstärke 12 Milli-Amp.

Der Wanderungssinn ist durch die Versuche nicht bestimmt. Eine schwache Tendenz negativer Ladung ist für einen Teil des Sols vorhanden. Andererseits liessen die Ansammlungen im Kathodenrohr nach Alkalizusatz auf eine Umladungsmöglichkeit schliessen. Der Verlauf war ganz ähnlich dem von Thaer beobachteten. Da die Gegenwart von Suspensionen ausgeschlossen war, wurden die Störungen nicht durch diese hervorgerufen. Die Ursachen sind sicher mannigfaltigster Art. Nicht entfernte Verunreinigungen sind imstande, die Schlieren hervorzurufen; darauf deutet die hohe Stromstärke im ersten Versuche hin. An den Elektroden treten durch die Zerlegung der Elektrolyte regelmässig Strömungen auf, die die Flüssigkeit in Bewegung setzen. Durch diese Aufspaltung reissen die freigewordenen Ionen an der Grenzschicht zum Wasser die disperse Phase mit. Ein weiteres Moment ist die Bildung neuer Verbindungen an den Polen; diesen ist vielleicht ein anderer Wanderungssinn eigen, oder infolge Unlöslichkeit sinken sie von den Elektroden herab, mechanisch die Lösung aufrührend. Fernerhin bestehen im Elektrolytgehalte an der Grenzschicht Wasser—Kolloid Konzentrationsunterschiede, welche sich in Diffusionsvorgängen und Potentialdifferenzen an der Übergangszone zum Wasser äussern. Alles arbeitet auf eine Vermehrung der direkten Störungen hin.

Die Konzentration des grössten Teiles der dispersen Phase im U-Bogen kann verschiedene Ursachen haben. Die Folge einer Sedimentation nach dem spezifischen Gewicht ist der Vorgang nicht, da bei Kolloiden die Funktionen der grossen spezifischen Oberfläche von zu hohem Einfluss sind, als dass in wenigen Minuten ein Absetzen vor sich ginge. Ein Versuch im Coehnschen Apparat ohne Stromzuführung bestätigte die Vermutung. Das Kolloid diffundierte wohl in das Wasser,

dagegen fehlte die Sedimentation trotz mehrtägiger Beobachtung. Auch wenn es in keinem Falle gelang, ein Koagulationsphänomen makroskopisch zu konstatieren, so ist die Ansammlung doch gewiss als ein Flockungsvorgang oder als eine Vorstufe dazu anzusprechen. Ebenso wie die Entstehung der Schlieren mit der Elektrolyse in Verbindung steht, ist eine Ausfällung durch Zerlegung von Salzen im elektrischen Strome denkbar. Das gewanderte Kolloid wurde vielleicht selbst an einem Pole neutralisiert und sank in unelektrischen kleinen Aggregaten zu Boden. Im Gegensatz dazu ist die Koagulation als eine Instabilisation durch fortschreitende Reinigung gleichfalls plausibel, da die Beständigkeit vieler Kolloide mit dem Gehalt an Kristalloiden steht und fällt. Beachtenswert bei allen Beobachtungen blieb die Tatsache, dass das Hydrosol sich nie eindeutig verhielt. Ein Teil wanderte schnell, wie die Differenzierung zu verschiedenen Horizonten im Kathodenrohr bewies, ein anderer langsam und der dritte überhaupt nicht. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit sprach dafür, dass dem Humuskolloid eine einheitliche Ladung überhaupt fehlte.

bb) Die Reinigung der Humuskolloide vermittels Dialyse und Ultrafiltration und die elektrische Überführung derselben.

Aus diesen Unklarheiten für die weiteren Experimente sofort die richtige Konsequenz zu ziehen, war mit Schwierigkeiten verbunden. Die Aufgabe der folgenden Untersuchungen bestand darin, durch besondere Anordnungen Schritt für Schritt die Störungen auszuschalten, in erster Linie die Schlierenbildung. Das Hauptaugenmerk musste auf eine intensivere Reinigung der Humuskolloide gerichtet werden, trotzdem die Ausfällung mit Alkohol resp. Azeton bereits zweimal durchgeführt war und zum dritten Male auch bei 24stündiger Einwirkung des Flockungsmittels nicht mehr gelang. Das Resultat änderte sich auch nicht, wenn das Fällungsmittel in verschiedenen Konzentrationen zugefügt wurde. Das Koagulationsverfahren genügte somit nicht. Dasselbe arbeitete schon bei den ersten Fällungen unbefriedigend. Die Flockung gelang niemals vollständig, weder bei Zimmertemperatur noch auf dem Wasserbade. Im letzten Falle kam noch die Gefahr einer partiellen irreversiblen Zustandsänderung hinzu. Der Niederschlag der Alkoholfällung war so fein, dass er zu Beginn gehärtete Filter passierte. Ein Teil des Hydrosols blieb stets gelöst. Entweder verwandelte es sich zum Organosol oder der noch gelöste Farbstoff war kein typisches Kolloid, etwa zu der Gruppe der wenig untersuchten Semikolloide gehörig. Auch konnte er mit gewissen Derivaten des Triphenylmethans und des Phenazins verwandt sein, die unbedingt als Kristalloide anzusprechen sind. Zusätze von KCl, $CaCl_2$ und $Al_2(SO_4)_3$ beschleunigten in den verschiedensten Konzentrationen die Flockung nur in den wenigsten Fällen, wie die schon angeführte Tabelle Nr. 8 S. 47 gleichfalls darlegt. Bei Versuchen mit Humuskolloiden anderer Böden machten sich dieselben Schwierigkeiten bemerkbar.

Als bessere Reinigungsverfahren sind Dialyse und Ultrafiltration zu nennen. Bei der hohen Konzentration des Hydrosols konnte die Gefahr nicht mehr bestehen, dass kolloide Salze infolge hydrolytischer Spaltung in molekulardisperse Form übergingen.

Für eine schnelle Entfernung der Kristalloide empfiehlt sich die Verwendung von Kollodiummembranen.[1]) Dieselben wurden durch Ausgiessen von weiten Reagensgläsern und Nachbehandlung mit kaltem Wasser nach Lillie hergestellt. Die Resultate sind:

Tabelle Nr. 12.

	Trocknungszeit der Membran	Verhalten des Humuskolloides bei	
		Dialyse	Ultrafiltration ohne Druck
4 %iges Kollodium . . .	5 Min. 15 „ 30 „	Das Kolloid passiert die Membran mit Ausnahme eines kleinen Rückstandes	Das Kolloid passiert die Membran völlig
6 %iges Kollodium . . .	5 Min. 15 „ 30 „	Desgl.	Desgl.
200 ccm 6 %iges Kollodium + 200 ccm Äther + 500 ccm Alkohol[2])	5 Min. 15 „ 30 „	Desgl.	Desgl.

Dauernder Wasserwechsel und Zusatz kleiner Mengen Alkohol bei der Dialyse, wie Thaer empfiehlt, waren ohne sichtbaren Einfluss. Das Humuskolloid dialysierte und filtrierte rasch durch Kollodium. Es ist demnach nicht gelungen, die Beobachtung von Thaer zu reproduzieren, bei welchem sich unter besonderen Vorsichtsmassregeln Kollodium bewährte.[3])

Unter den tierischen Membranen zeichnet sich Fischblase als Dialysator aus, der bei ausreichender Dichte rasche Diffusion der Kristalloide gestattet. Zur Dialyse und Ultrafiltration von Humuskolloiden war dieselbe unbrauchbar. Die Diffusion ging wie bei Kollodium schnell vonstatten. Dagegen diffundierte bei Aarnio nur ein Teil durch Fischblase.[4])

Nach diesen schlechten Erfahrungen wurde zu der althergebrachten Dialyse durch Pergament[5]) gegriffen.

---

[1]) Eine Prüfung mit kolloidem Gold auf Gleichmässigkeit der Membran ging stets der Benutzung des Kollodiums und der anderen Membranen voraus.

[2]) Zsigmondy, Kolloid-Chemie, S. 34.

[3]) Journ. f. Landw. Bd. 60, S. 4, 5.

[4]) Intern. Mitt. f. Bodenk. Bd. 3, Heft 2, 3, S. 131—140.

[5]) Die verschiedenen Sorten Pergamentpapier wurden bezogen von Franz Hugershoff, Leipzig, Karolinenstr. 13.

Ein Pergamentschlauch wurde mit 150 ccm Humuskolloid gefüllt und in 1 l Wasser hineingehängt. Erst nach Verlauf einer Woche war eine schwache Färbung des Aussenwassers sichtbar.

Starkes Pergament (F. H. 574b) zeigte bei Verwendung gleicher Mengenverhältnisse dieselbe langsame Diffusion. Die Ultrafiltration durch Pergament lieferte in 24 Stunden bei 9 cm Durchmesser und 1 Atmosphäre 35 ccm schwachgelbes Filtrat; ohne Druck war die Ultrafiltration überhaupt sistiert.

Nahtlose Pergamenthülsen von Schleicher & Schüll verhielten sich ähnlich dem Pergament.

Da fast allen Kolloiden eine schwache Diffusionsfähigkeit zukommt, durch die sie sich gerade von den Suspensionen unterscheiden, schien es von Vorteil zu sein, verschiedene andere Papiersorten auf ihre Dichte gegen Humuskolloide zu prüfen. Es ist eine bekannte Erscheinung, dass das Verhalten verschiedener Membranen auf Grund selektiver Permeabilität sich verschieden gegen mehrere kolloide Lösungen erweisen kann. Deshalb wurden alle Hydrosole in die folgenden Versuche mit einbezogen. Nachdem in kleine Bechergläser 200 ccm Wasser gefüllt waren, wurden 10 ccm Kolloid der von 50 auf 1 l eingeengten Pukallfiltrate mit verschiedenen Pergamentpapiersorten ohne Wasserwechsel dialysiert. Die Verfärbung des Aussenwassers wurde sichtbar bei:

Tabelle Nr. 13.

Kolloid der Kaltwasserbehandlung.

Bodenart	F. H. 571	Osmosetuch	F. H. 574a	F. H. 574b
	Stunden			
Jüngeres Sphagnum von Triangel . .	8	12	24	72
Älteres Sphagnum von Triangel . .	8	12	24	72
Flachmoor von Calbe	8	12	24	72
Flachmoor von Genthin	$^3/_4$	$1^1/_4$	5	14
Schwarzerde	3	5	18	48
Kompost	3	5	18	48
	deutlich wahrnehmbar		wahrnehmbar	schwach wahrnehmbar

Kolloid der Heisswasserbehandlung.

Jüngeres Sphagnum von Triangel . .	$^1/_4$	1	10	16
Älteres Sphagnum von Triangel . .	$^1/_4$	1	10	16
Flachmoor von Calbe	$^1/_2$	1	4	12
Flachmoor von Genthin	sofort	sofort	$^1/_2$	2
Schwarzerde	3	6	20	48
Kompost	3	6	20	48
	deutlich wahrnehmbar		wahrnehmbar	schwach wahrnehmbar

Den grössten Widerstand gegen Diffusion leistete in allen Fällen F. H. 574b. Aus den mitgeteilten Zahlen können keine Rückschlüsse auf die Teilchengrösse der verschiedenen Lösungen gemacht werden, da die Konzentrationen in weiten Grenzen schwankten. Darüber geben spätere Trockensubstanzbestimmungen Aufschluss. Eine Ausnahme machen höchstens die Kolloide vom Genthiner Flachmoor, sicherlich das der Heisswasserbehandlung. (Näheres s. bei den ultramikroskopischen Untersuchungen, S. 130.) Bereits bei den unvollständigen Fällungen durch Alkohol wurde das Bedenken geäussert, ob die Farbe der Lösungen allein den Kolloiden zukommt. Unter diesem Gesichtspunkte war es natürlich ausgeschlossen, die Entscheidung zu treffen, ob die Dialyse unbedenklich zur Entfernung der Verunreinigungen zu empfehlen sei oder nicht.

Die partielle Diffusion des Farbstoffes bewies jedenfalls die Feinheit gewisser Bestandteile. Als letztes Verfahren, diese Teilchen event. noch zurückzuhalten und die Reinigung auf einem anderen Wege zu vollziehen, blieb die Ultrafiltration nach Bechhold übrig. Gleichzeitig gab sie die Möglichkeit, durch eine Filterserie von verschiedener Porenweite mit einer gewissen Sicherheit die Grösse der Kolloide festzulegen, vorausgesetzt, dass sich keine Störungen durch elektrische Entladung, Umladung, Adsorption einstellten. Da die Humuskolloide ausgesprochen emulsoide Natur, verbunden mit Reversibilität, besitzen sollen, erschienen Befürchtungen letzter Art als ziemlich grundlos. Der Ultrafiltrationsapparat wurde von den vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, die Ultrafilter von Schleicher & Schüll bezogen. Zur Druckerzeugung wurde Wasserstoff benutzt. Die Filtrationen erfolgten mit $2^1/_2$ Atm. Druck. Die eventuelle Gefahr von Reduktionsvorgängen bei diesem Druck und der gewöhnlichen Zimmertemperatur ist jedenfalls geringer als die Benachteiligungen, die durch Druck aus Flaschen mit Sauerstoff, Kohlensäure oder Stickstoff, welch letzterer fast regelmässig mit salpetriger Säure verunreinigt ist, entstehen können. Während die Beobachtungen von Bechhold[1]) sich auf den Standard von H 4 % v beziehen, d. h. 1 %ige Hämoglobinlösung wird gerade von einem 4 %igen im Vakuum behandelten Ultrafilter zurückgehalten, ist die Konzentration der von Schleicher & Schüll in den Verkehr gebrachten H $4^1/_2$ % v. Den letzteren wird somit eine Porenweite eigen sein, die von derjenigen der Bechholdschen Ultrafilter abweicht.

Zu den Versuchen wurden 3 %-, 6 %- und 7,5 %ige Ultrafilter benutzt.

3 %ige Ultrafilter liessen ein dunkel gefärbtes Filtrat hindurch. Auf dem Filter war eine schwarzbraune Masse zurückgeblieben, deren kleinster Teil in Wasser löslich ist, dagegen völlig löslich in NaOH.

[1]) Ztschr. f. phys. Chemie Bd. 60, S. 257—318; ebenda Bd. 64, S. 328—342. Kolloid-Ztschr. Bd. 2, Heft 1.

6 %ige Ultrafilter hielten ein wenig mehr zurück; der Rückstand war irreversibel.

$7^1/_2$ %ige Ultrafilter arbeiteten unvergleichlich besser, doch war das Filtrat noch deutlich gefärbt. Da dasselbe noch mit Alkohol und Aceton ausflockte, besass es kolloide Eigenschaften. Die Verwendung von 9 bis 10 %igen Ultrafiltern war leider nicht möglich, da für die eigenhändige Herstellung die erforderliche Apparatur fehlte, und Schleicher & Schüll die besondere Fabrikation derselben ablehnte. Die Humuskolloide liessen sich also, wie die meisten anderen Kolloide, nicht in das Reihenfolge-Phänomen einreihen. Ihre Teilchengrösse schwankte zwischen der von Suspensionen und Kristalloiden. Da die disperse Phase teils diffundierte, teils einer irreversiblen Zustandsänderung auf dem Filter unterlag, war die Ultrafiltration von Bechhold zur Reinigung der Humuskolloide nicht anwendbar. Gegen die emulsoide Natur bestehen nach diesen Resultaten schwere Bedenken.

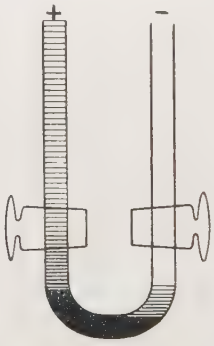

Fig 2. $^1/_4$ natürliche Grösse.

Die Ultrafiltration von konzentriertem Dialysewasser durch ein 7,5 %iges Ultrafilter lieferte ebenfalls ein gefärbtes Filtrat.

Das Resultat dieser vergleichenden Untersuchungen konnte leider nur als negativ bezeichnet werden. Die Lösung der Komplikationen war nicht erfolgt. Um die äusseren Ursachen der Störungen bei den elektrischen Überführungen weiter untersuchen zu können, blieb nur die Dialyse zur Reinigung übrig, obgleich dieselbe erhebliche Verluste an Substanz im Gefolge hatte. Freilich konnte die Überzeugungskraft der Versuche, vorausgesetzt dass sie glückten, anfechtbar sein, weil mit der Reinigung eine Selektion verbunden war. Dies Bedenken musste aber anfangs ausser acht gelassen werden, wenn überhaupt eine Aufklärung der Vorgänge stattfinden sollte.

250 ccm Humuskolloid wurden im Sterndialysator von Zsigmondy[1]) einer dreitägigen Dialyse mit 60 l Wasser in Sa. unterworfen und mit dem gereinigten Hydrosol folgende Versuche bei 220 Volt angestellt:

[1]) Kolloid-Chemie, S. 32—33.

1. Humuskolloid mit Wasser überschichtet: Nach 5 Minuten machen sich im Kathodenrohr die ersten Anzeichen des Heruntersinkens bemerkbar, während im Anodenrohr die Grenzschicht zwischen Kolloid und Wasser unbeweglich bleibt. Die kathodische Lösung trennt sich wiederum in eine obere, langsam wandernde helle und eine untere, schneller bewegliche dunkle Schicht, die in 15 Minuten sich um 20 mm abwärts bewegt hat. Zu derselben Zeit beginnt die Grenzzone Kolloid—Wasser auf der Anodenseite sich aufzulösen, wodurch dem Wasser bis zur Anode hinauf nach 33 Minuten ohne Schlierenbildung eine sichtbare Färbung verliehen wird. Im U-Bogen nimmt die Konzentration durch die schnelle Abwanderung von der Kathode mehr und mehr zu, da der Transport zum positiven Pole langsamer vonstatten geht. Die Ansammlung im U-Bogen trennt sich nach 45 Minuten von der Umgebung undeutlich ab, so dass die Annahme einer Instabilisation als berechtigt angesehen werden muss. Schematisch gezeichnet bietet der Versuch folgendes Bild (Fig. 2). Die dunkle Masse verschiebt ihre Grenze im Anodenschenkel nach dem Pole zu, dagegen bleibt die Grenzlinie auf der anderen Seite unbeweglich. Die kolloide Lösung wird gleichsam auf der einen Seite in die Länge gezogen. Neben diesem Vorgang wird die Farbe des Wassers im positiven Schenkel wenig, aber doch merklich dunkler. Nach zweistündiger Versuchsdauer beginnt die Lostrennung von Schlieren aus der Ansammlung im U-Bogen,

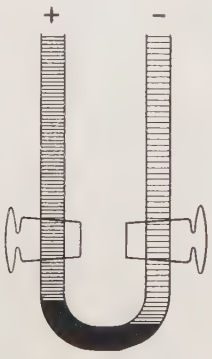

Fig. 3. $^1/_4$ natürliche Grösse.

welche an Intensität zunimmt und sich auch auf die kathodische Seite ausdehnt. Im Verlaufe von 7 Stunden verharrt der Versuch konstant bei sinkender Stromstärke (s. Fig. 3). Die Prüfung mit Lackmus weist an der Anode Säure, an der Kathode Alkali nach. Maximale Stromstärke 1,5 Milli-Amp.

Eine Gegenüberstellung der Beobachtungen, die bei den elektrischen Überführungen von durch Fällung und andererseits durch Dialyse gereinigten Kolloiden gemacht wurden, ergibt, dass die Dialyse sich zur Entfernung der Elektrolyte besser bewährt hat und der Nachweis einer teilweisen Wanderung nach der Anode möglich war; die Wanderungsgeschwindigkeit dagegen ist nicht gleichmässig. Erst nach längerer Zeit der Stromzuführung traten die ungünstigen Nebenumstände, wie Schlierenbildung, in Erscheinung, deren völlige Behebung noch nicht gelungen war. Als nächste Frage musste beantwortet werden, warum das Kolloid nach dem Aufrühren unverändert in dem Kathodenschenkel verblieb. Ist die elektrische Ladung nicht einheitlich oder ist das Hydrosol zum Teil umgeladen? Um diesen Vorgang zu erklären, war es zweckmässig, die Wasserhöhe über der kolloiden Lösung möglichst niedrig zu wählen, um

besonders auf der kathodischen Seite den Einfluss der Elektrode auf das Verhalten der Grenzschicht einer genauen Kontrolle zu unterziehen:

2. Im Nernstschen Apparat werden die Elektroden derart eingesetzt, dass die Wasserhöhe von dem Kolloid bis zum unteren Rande der Elektrode nur 3 mm beträgt. Das Kolloid wandert rasch nach der Einschaltung des Stromes von der Kathode unter Zurücklassung einer schwachen Verfärbung und geringer Schlieren abwärts, auf der Anodenseite tritt die Lösung mit der Elektrode in Berührung. Der oberste Teil des kathodischen Schenkels nimmt eine gleichmässige helle Farbe an, welche dauernd durch die Wegführung der meisten kolloiden Teile nach der Anode hin sich vergrössert; die Grenzschicht ist gesunken nach 5 Minuten um 10 mm, nach 10 Minuten um 35 mm und in 15 Minuten um 70 mm. Nach 20 Minuten hat sich die Anordnung von Fig. 2 mit einer dunklen Ansammlung im U-Bogen ausgebildet. Infolge der Berührung mit der dispersen Phase nehmen beide Elektroden nach 6 Stunden durch einen dünnen Überzug eine braune Farbe an, nach 24 Stunden sind sie noch mehr mit Kolloid bedeckt, so dass die Farbintensität besonders im anodischen Schenkel erheblich zurückgeht. Mit dieser wachsenden Koagulation an den Elektroden geht das Verblassen der vorher scharf ausgeprägten Trennung im U-Bogen Hand in Hand. Dieselbe ist nach 48 Stunden bis auf einen kleinen unlöslichen Rest verschwunden. Das Kathodenrohr ist ganz farblos, das Anodenrohr hell getönt. Durch den elektrischen Strom ist eine fast völlige Trennung des Dispersionsmittels von der dispersen Phase erzielt worden. Auffällig dabei ist die geringe Menge des Kolloides, welche die Vermutung aufkommen lässt, dass an den Polen eine durchgreifende Entwässerung oder eine Zersetzung der Ultramikronen eingetreten war.

Um diese Beobachtung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wird nach 53stündiger Versuchsdauer die Stromzuführung gewechselt. Nach 3 Minuten ist die noch vorhandene undeutliche Trennungszone im U-Bogen verschwunden und von dem jetzigen positiven und negativen Pole stossen sich einige Flocken ab, die ungelöst niedersinken. In einer Breite von 2 mm wird der untere Rand der Anode vom Kolloid befreit, dagegen die Kathode gänzlich. Eine weitere Änderung findet trotz 4stündiger Beobachtung nicht statt. Maximale Stromstärke $3^1/_4$ Milli-Amp.

Eine Erklärung für die geringe Kolloidabscheidung an den Elektroden und die kaum sichtbare Sedimentation nach der Umschaltung des Stromes vermochte dieser letzte Versuch nicht zu bringen. Umsetzungen im elektrischen Felde wären, so hypothetisch die Deutung auch sein mag, derart denkbar, dass gefärbte ungesättigte Fettsäuren mit grossem Molekül durch Strömung an die Kathode transportiert und durch Wasserstoffaufnahme reduziert, d. h. in gesättigte farblose Fettsäuren umgewandelt sind. Bei Vorhandensein von Semikolloiden ist ein solcher Prozess ebenso wie die intensive Diffusionsfähigkeit nicht absurd. Die aufgeworfene Frage nach dem Ladungssinn wurde durch diesen Versuch keineswegs geklärt, im Gegenteil noch unübersichtlicher.

Aus dieser Tatsache ergab sich das Experiment,

3. die Überschichtung mit Wasser zu vermeiden und das Kolloid direkt mit den Elektroden in Berührung zu bringen. Bei 220 Volt stellt sich nach 8 Minuten im U-Bogen die deutliche Trennung in ein helles kathodisches und dunkles anodisches Sol ein. Die Scheidung in verschieden gefärbte, scharf abgesetzte Horizonte fällt im Kathodenrohr fort, und die Ansammlung im U-Bogen wird dunkler als die Anodenfärbung. Nach 11 Minuten setzen Strömungen ein, indem nach der Anode die erste helle Schliere aufsteigt, nach 13 Minuten lösen sich dunkle Schlieren auf der kathodischen Seite von der Grenzschicht in der Biegung ab. Dadurch werden die scharfen Farbnüancen verwischt, kommen aber wiederum zustande. Nach $1^3/_4$ Stunden ist auch im Anodenraum eine Trennung ein-

getreten, welche nach 5 Stunden völlig verschwunden ist, eine Erscheinung, die noch ein zweites Mal in der folgenden Zeit zu beobachten war. Nach 14 Stunden stellt sich die Lösung folgendermassen ein: Die Kathode ist schwach braun gefärbt, die Kolloidfarbe auf derselben Seite sehr hell. Im U-Bogen lagert eine ganz dunkle abgegrenzte Schicht, die mit Annäherung an die Anode einer 45 mm breiten etwas helleren Schicht Platz macht. Der obere Teil des positiven Schenkels wird von einer 33 mm breiten, noch helleren Lösung ausgefüllt. Nach 48 Stunden wird der Versuch abgebrochen. Maximale Stromstärke 11 Milli-Amp.

Eine eindeutige Klärung der Beobachtungen konnte aus der Summe der Versuche mit zwingender Notwendigkeit nicht gefolgert werden. Soviel stand aber fest, dass den Elektrolyten die Hauptschuld an den Störungen mannigfaltigster Art beizumessen ist. Wie bereits früher ausgeführt wurde, vermögen diese Verunreinigungen ihren Einfluss in verschiedenen Richtungen geltend zu machen. Die Bewegung an den Elektroden musste eines der Hauptmomente sein. Zur Beseitigung dieser Übelstände konnten zwei Wege eingeschlagen werden:

1. völlige Reinigung durch Dialyse, deren praktische Durchführung so gut wie ausgeschlossen ist, da destilliertes Wasser selbst noch fremde Bestandteile enthält und aus der Membran Substanzen in Lösung gehen. Versuche dieser Art wurden wegen ihrer besonderer Schwierigkeit vorläufig aufgeschoben (s. Versuche im modifizierten Coehnschen Apparate, S. 84, 89),
2. Ausschaltung der Elektrodenstörungen aus dem Bereich der kolloiden Reaktionen.

Zu diesem Zwecke war eine Umänderung des Coehnschen Apparates notwendig, wie sie von Landsteiner und Pauli[1]) ausgeführt wurde. Die beiden Schenkel des Apparates wurden durch ein kurzes horizontales Mittelstück 1 cm unter der Öffnung mit je einem gleichweiten, etwas kleineren U-Rohre versehen, die ihrerseits zum Niveauausgleich durch einen Gummischlauch zu verbinden waren. Werden die Elektroden in die äussersten Rohre eingesetzt, spielen sich die Strömungen vornehmlich in den Nebenbögen ab, während der eigentliche Apparat durch die weite Entfernung der Pole, wenigstens für eine längere Zeit davon verschont bleibt. Ein zweiter, nicht unwesentlicher Vorteil besteht darin, dass Neubildungen, die unlöslich von den Polen infolge ihres höheren spezifischen Gewichtes heruntersinken, nicht in direkte Berührung mit dem Kolloid kommen, sondern in den U-Bögen liegen bleiben. Zur leichteren Orientierung wird es sich empfehlen, kurz folgende Bezeichnungen für die verschiedenen Teile des Apparates einzuführen (s. Fig. 4):

A = kleines kathodisches U-Rohr = kathodischer Nebenapparat,
B = kathodisches Hauptrohr über dem Hahn,
C = Haupt-U-Bogen zwischen den Hähnen,
D = anodisches Hauptrohr über dem Hahn,
E = kleines anodisches U-Rohr = anodischer Nebenapparat.

[1]) Biochem. Zeitschr. Bd. 41, S. 495.

C wird mit dem Kolloid gefüllt und A, B, D und E mit der Überschichtungsflüssigkeit versehen. Wenn die dargelegten Erwägungen in der Tat richtig waren, musste auch das nicht gereinigte Kolloid mit der Fähigkeit ausgerüstet sein, im elektrischen Felde nach Wasserüberschichtung einer schwachen Wanderung zu unterliegen, freilich unter der Voraussetzung, dass sich keine Einflüsse von Diffusionspotentialen und anderen Potentialsprüngen geltend machten. Bei dem hohen Widerstand des Apparates wurde die 440-Voltleitung benutzt:

Nicht gereinigtes Humuskolloid mit Wasser überschichtet: Die kathodische Grenzschicht sinkt langsam herunter und nach 3 Stunden ist unter einer helleren Zone eine dunklere Schicht zur Ausbildung gekommen, welche nach 6 Stunden in dem U-Bogen C sich angesammelt hat. Darüber ist eine deutliche Flockung ausgeprägt. Im Anodenrohr ist gleichfalls eine Trennung in eine helle obere und dunkle untere Schicht eingetreten, aber ohne Verlagerung der Grenze Kolloid—Wasser, aus welcher auf Grund der schwachen

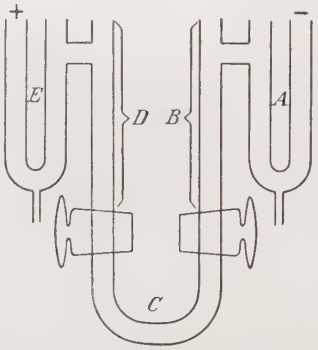

Fig. 4. 1/4 natürliche Grösse.

Verfärbung von D ein kleiner Teil der dipsersen Phase nach dem positiven Pole zustrebt. Die Schlierenbildung unterbleibt und die Hauptmenge des Kolloides koaguliert, ein Vorgang, der nach 16 Stunden auf der negativen Seite total beendet ist, während im Anodenrohr die Wanderung ununterbrochen im geringen Umfange vor sich geht. In den U-Bögen von A und E sammeln sich weisse unlösliche Teilchen an, die von den Elektroden herabsinken. Die im elektrischen Strome koagulierten Flocken werden nicht wieder peptisiert, und in 22 Stunden hat das noch vorhandene Hydrosol den U-Bogen C verlassen, um langsam nach E sich herüber zu begeben. Mit der Elektrode tritt die disperse Phase nicht in Berührung. Versuchsdauer 30 Stunden. Stromstärke zu Anfang des Versuches 0,0325 Milli-Amp. Maximale Stromstärke 6,0 Milli-Amp. Stromstärke am Schluss 0,75 Milli-Amp., nach Öffnung des Niveauausgleiches 9,5 Milli-Amp. Daraus ergibt sich eine vorzügliche Reinigung des Kolloides von Elektrolyten.

Teilweise hatte sich die Modifikation des Coehnschen Apparates zweifellos bewährt. Die von den Elektroden ausgehenden Störungen haben sich bei dieser Anordnung nicht mehr eingestellt. Der Einfluss der Strömungen und Bildung unlöslicher sedimentierender Verbindungen auf die Schlierenbildung ist damit bewiesen. Die Vielseitigkeit der kolloiden Reaktionen ist bereits in bedeutendem Umfange eingeschränkt. Nur noch zwei Prozesse verlaufen nebeneinander; von diesen ist die Wanderung

erwünscht, während die Pektisation eine unangenehme Begleiterscheinung der Einwirkung des elektrischen Stromes ist. Vergleicht man die Stromstärken am Ende des Versuches vor und nach der Öffnung des Niveauausgleiches, so gewinnt der Vorgang einer Instabilisation durch intensive Reinigung sehr viel Wahrscheinlichkeit. Da das Hydrosol nur partiell koaguliert, liegt die Vermutung nahe, dass die Fällung bloss den elektrisch indifferenten — wahrscheinlich ziemlich groben — Kolloiden zukommt. Um diese Frage zu beantworten, wäre es nötig, die Filtrate durch verschieden dichte Ultrafilter im Überführungsapparat auf ihre elektrischen Eigentümlichkeiten zu untersuchen. Andererseits kann den Diffusionspotentialen der Grenzschichten Wasser—Kolloid eine Beteiligung an der Ausfällung nicht abgesprochen werden. Jedenfalls besteht hier eine weitgehende Analogie zu den Erfahrungen, die mit Eiweiss in demselben Sinne gemacht sind.

Durch welchen Kunstgriff wird nun der Experimentator in die Lage versetzt, die Koagulation im Potentialgefälle auszuschalten? Hierfür gibt es eine einfache Methode. Wo. Pauli verfährt derart, dass er zwischen die unpolarisierbaren Elektroden Ag in $AgNO_3$-Lösung nach Michaelis und zwischen das System Wasser—Kolloide—Elektrolyte eine NH_4NO_3-Lösung einschaltet, die zu keinen Diffusionspotentialen Anlass gibt; um ferner überhaupt grösseren Potentialsprüngen aus dem Wege zu gehen, werden sämtliche Lösungen in äquivalenter Konzentration der Elektrolyte verwendet. Die Anstellung des vorhergehenden Experimentes war nach dieser Vorschrift prinzipiell falsch, wohl aber für die aufgeworfene Fragestellung, welche zu dem Versuch den Anlass gab, richtig. Eine Anordnung im Sinne Paulis ist bei Systemen, die in allen Einzelheiten scharf definiert sind, mit Leichtigkeit getroffen, doch nicht bei Humuskolloiden, deren Summe kristalloider Verunreinigungen völlig unbekannt ist. Ein einfacher Ausweg schien sich in der Benutzung der im vorhergehenden Versuche erhaltenen Flocken zu geben. Diese konnten mit Wasser geschüttelt und gelöst werden. Ein Zusatz irgend eines Elektrolyten zum Kolloid und Schichtungswasser musste Versuchsbedingungen geben, die denen von Pauli ähnlich waren. Einer eindeutigen Behandlung dieser Fragen stellten sich wiederum experimentelle Schwierigkeiten entgegen, weil sich die Flocken als wenig löslich in Wasser und Säure erwiesen, während dieselben in Alkali peptisierbar sind. Es wird sich empfehlen, zwei typische Versuche mit dieser neuen Anordnung bei 440 Volt kurz zu skizzieren:

1. Das im elektrischen Strome gefällte Kolloid wird im Verhältnis 25 ccm Kolloid zu 1 ccm $\frac{n}{100}$ HCl gelöst, die ungelösten Bestandteile werden durch ein gehärtetes Filter zurückgehalten. Das Filtrat wird im modifizierten Coehnschen Apparat mit Wasser desselben Säuregrades überschichtet. Bei einer anfänglichen Stromstärke von 2 Milli-Amp., welche durch Zerlegung der Salzsäure nach 2 Stunden auf 0,3 Milli-Amp. fällt, sinkt das Kolloid auf der negativen Seite in deutlicher Grenzschicht zum Wasser um 15 mm, im

Gegensatz dazu löst sich diejenige in D auf und das Wasser erleidet auf der anodischen Seite bald eine deutliche Gelbfärbung. Trotz siebenstündiger Stromzuführung erfolgt darauf ein Stillstand, die Wanderung nach der Anode ist gehemmt. Eine Konzentration in C wird nicht beobachtet.

2. Das im elektrischen Strome gefällte Kolloid wird im Verhältnis 25 ccm Kolloid zu 1 ccm $\frac{n}{100}$ NaOH völlig gelöst und mit Wasser desselben Alkaligrades überschichtet. Die Stromstärke zu Beginn des Experimentes beträgt 0,4 Milli-Amp. und steigt in 15 Minuten bis auf 0,8 Milli-Amp. Wie bei den vorhergehenden Versuchen senkt sich das Kolloid im Kathodenschenkel und steigt in der üblichen Weise in D empor. Sobald aber die Stromstärke den niedrigsten Wert überschreitet, entstehen auf der anodischen Seite viele Schlieren, welche eine weitere Beobachtung unmöglich machen.

Im wesentlichen ist es mit diesen beiden Versuchen gelungen, die ungünstigen Nebenumstände auszuschalten. Die noch zu beseitigenden Schwierigkeiten waren Auflösung der Grenzschicht Wasser—Kolloid auf der anodischen Seite, Schlierenbildung nach dem Alkalizusatz und die Irreversibilität der Humusflocken. Das Hindernis der letzten Art ist aber unüberwindlich, wenn chemische Eingriffe vermieden werden sollen.

Lebenslauf.

Ich, Gustav Adolf August Fischer, bin geboren am 14. Januar 1889 zu Halle a. S., Provinz Sachsen, als Sohn des verstorbenen Arztes August Fischer und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Pauly. Ich bin preussischer Staatsangehörigkeit und evangelischer Konfession. Nach dreijährigem Besuch der Gymnasialvorschule genoss ich den Unterricht des Stadtgymnasiums zu Halle, welches ich im Herbst des Jahres 1907 mit dem Zeugnis der Reife absolvierte, um Landwirt zu werden. Meine praktische Vorbildung empfing ich in Raschwitz bei Lauchstädt und in Löbejün bis zum Jahre 1909. Darauf studierte ich in Halle Landwirtschaft, die Ferien teilweise zur weiteren praktischen Ausbildung benutzend. Im Sommersemester 1912 erledigte ich das Landwirtschaftslehrer- und Tierzuchtinspektor-Examen. Das Rigorosum bestand ich am 19. Dezember 1913. Ich besuchte die Vorlesungen folgender Professoren und Dozenten: Bode, Conrad, Disselhorst, Dorn, Gehrig, Gutzeit, Haecker, Holdefleiss, Hollrung, Jaensch, Karsten, Krueger, Martini, Mierau, v. Nathusius †, Raape, Schneidewind, Scupin, Steinbrück, Taschenberg, Tubandt, Uphues, Vorländer, Walther, Wohltmann. Allen meinen Lehrern spreche ich für die Förderung meiner Ausbildung verbindlichen Dank aus, besonders den Herren Prof. Dr. Tubandt, Prof. Dr. Vorländer und Kaiserlichen Geh. Regierungsrat Professor Dr. Wohltmann. Die Untersuchungen wurden in der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Institutes der Universität unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Tubandt ausgeführt, welcher die Arbeit mit mannigfachen Anregungen und wertvollen Ratschlägen förderte. Herr Prof. Dr. Vorländer unterstützte in jeder Weise den Fortgang der Untersuchungen durch Überlassung und Beschaffung der notwendigen Apparate. Für das rege Interesse, mit dem Herr Kaiserl. Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Wohltmann dauernd den Fortgang der Untersuchungen verfolgte, spreche ich ihm meinen aufrichtigsten Dank aus.

Ferner möchte ich nicht verfehlen, Herrn Dr. Marshall für mancherlei Beratung, Herrn Dr. Althammer für die praktischen Unterweisungen und der Paul Parey-Stiftung für die finanzielle Unterstützung der Arbeit zu danken.